

New polyhedral cage-shaped molecules

Patent number: DE19711078
Publication date: 1998-09-24
Inventor: OESTE FRANZ DIETRICH (DE)
Applicant: OESTE FRANZ DIETRICH (DE)
Classification:
- international: C07D401/14; C07D403/14; C07D417/14; C07D487/22;
C07D339/08; C07D341/00; C07D345/00; C07D323/00;
C07C13/70; C07F9/547; C07F9/6561; C07B61/00;
C07D521/00; C07D251/12; C07D209/44; C07D241/36;
C07C13/62
- european: C07D487/22; C07D323/00; C07D341/00; C07D513/22
Application number: DE19971011078 19970318
Priority number(s): DE19971011078 19970318; DE19971000146 19970105

Abstract of DE19711078

Polyhedral cage-shaped molecules are claimed which are obtained by synthesis of: (a) six-membered rings which act as connecting links for the nodes of the cage molecule; (b) six-membered rings which make up part of the nodes of the cage molecule; or (c) chalcogen-containing bridging groups between the six-membered rings, which form the nodes of the cage molecule.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

Offenlegungsschrift
DE 197 11 078 A 1

① Aktenzeichen: 197 11 078.9
② Anmeldetag: 18. 3. 97
④ Offenlegungstag: 24. 9. 98

⑤ Int. Cl.⁸:
C 07 D 401/14
C 07 D 403/14
C 07 D 417/14
C 07 D 487/22
C 07 D 339/08
C 07 D 341/00
C 07 D 345/00
C 07 D 323/00
C 07 C 13/70
C 07 F 9/547
C 07 F 9/6561
C 07 B 61/00

DE 197 11 078 A 1

// C07D 521/00, 251/12,209/44,241/36, C07C 13/62

⑦ Anmelder:
Oeste, Franz Dietrich, 35274 Kirchhain, DE

⑥ Zusatz zu: 197 00 146.7

⑦ Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Organische Käfigverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von polyedrischen Käfigmolekülen des Typs fragmentierter und/oder expandierter Fullerene durch organisch-chemische Synthese mindestens dreifach koordinierter Netzwerkknoten enthaltender Käfige, und zwar ohne die Bedingung der Synthese von Porphin-, Subporphin- oder Superporphinfunktionen während der Käfigsynthese.

DE 197 11 078 A 1

Verfahren zur Herstellung von polyedrischen Käfigmolekülen des Typs fragmentierter und/oder expandierter Fullerene durch organisch-chemische Synthese mindestens dreifach koordinierter Netzwerkknoten enthaltender Käfige und zwar ohne die Bedingung der Synthese von Porphin-, Subporphin- oder Superporphinfunktionen während der Käfigsynthese.

Nach der DOS 41 14 536 vom 3.5.91, Innere Priorität 4.5.90, entstehen fragmentierte Fullerenkäfige durch Synthese dreifach, vierfach und fünffach koordinierten Porphin-, Subporphin- oder Superporphinfunktionen als 3- bis 5-fach koordinierte Netzwerkknoten. Wegen der schwierigen Bildungsbedingungen der Porphinfunktionen, die mit der Notwendigkeit der Anwendung hoher Temperaturen bei geringen Ausbeuten verknüpft ist, ist das Verfahren unwirtschaftlich.

Es ist daher nach Verfahren zu suchen, die die Bildung von mindestens dreifach koordinierten Netzwerkknoten als Bestandteile der synthetisierten fragmentierten Fullerene unter wesentlich günstigeren Voraussetzungen herbeiführen.

Diese Aufgabe ist mit der vorliegenden Erfindung gelöst worden. Es wird ein Verfahren zur Herstellung von fragmentierten und/oder expandierten Fullerenen unter diesem Begriff sind hier auch die Heterofullerene subsumiert, gemäß den Ansprüchen 1 bis 22 beschrieben und die daraus hergestellten fragmentierten und/oder expandierten Fullerene.

Die Netzwerkknoten bilden in den synthetisierten Käfigen charakteristische topographische Merkmale, die je nach Standpunkt des Betrachters als Ecken, Flächen oder Kanten einer aus Polygonen zusammengesetzten Polyederschale interpretiert werden können. Daher werden hier kleinflächige dreifach koordinierte Netzwerkknoten, die sich auf rein kohlenstoffhaltige Hexacyclen, also Benzolfunktionen zurückführen lassen, als Eckfunktionen (E1) bezeichnet, dreifach koordinierte Netzwerkknoten, die sich auf Triazin-Hexacyclen zurückführen lassen, als Eckfunktionen (E) bezeichnet und Netzwerkknoten, die sich nicht auf Hexagone zurückführen lassen, werden als Flächenfunktionen (A) aufgefaßt, die je nach Koordinationszahl diese als Zusatz erhalten (A3, A4, A5).

Als vorteilhaftes Verfahren zur direkten oder indirekten Herstellung der Eckfunktionen E oder homocyclischen Eckfunktionen E1 wurden alle diejenigen Reaktionen gefunden, die in hoher Ausbeute bei moderaten Temperaturen die Synthese von

- Sechsringen als Netzwerkknoten von polyhedralen Käfigmolekülen oder von
- Sechsringen als Netzwerkknoten-Verbindungsglieder von polyhedralen Käfigmolekülen

Sechsringe als Synthesebausteine von fragmentierten und/oder expandierten Fullerenen lassen sich wesentlich leichter zusammensetzen, als die o.g. Porphine. Dagegen bereitet die Verwendung bereits vorsynthetisierter Porphine und Orthocyclophane als Eduktbestandteile für die Synthese von drei-, vier- und/oder fünffach koordinierten Funktionen kein großes Problem. Porphinstämmige oder ortho-cyclophanstämmige Fragmente sowie sonstige nicht hexacyclische Netzwerkknoten werden je nach Koordinationszahl der Eckfunktion mit A3, A4 und A5 bezeichnet. Da diese Funktionen, anders als die Hexacyclen E und E1 vielfach eine wesentlich größere Fläche abdecken, steht A für eine Flächenfunktion auf den polyhedralen Käfigen. Die mit ihrer Peripherie verknüpften erfindungsgemäßen Käfigsynthesebausteine liegen auf den Kanten oder Ecken des Käfigs und erhalten daher ebenfalls den Kürzel K oder E bzw E1.

Die erfindungsgemäße Verfahrensvariante zur Käfigherstellung erweist sich als besonders geeignet für

- die Erzeugung oder den Einbau von aromatischen Hexacyclenfunktionen als Bestandteil von Käfig-Eckfunktionen E und E1,
- die Erzeugung oder den Einbau von aromatischen Hexacyclenfunktionen als Bestandteil von Käfig-Kantenfunktionen K,
- den Einbau von expandierten aromatischen Ringen, insbesondere Porphin- oder Ortho-Cyclophanringen, als Bestandteil von Käfig-Kantenfunktionen K,
- den Einbau von expandierten aromatischen Ringen, insbesondere Subporphin, Porphin- oder Superporphin- oder Ortho- und Meta-Cyclophanringen, expandierte Porphinringe als Bestandteil von Käfig-Flächenfunktionen A.

in die Käfigstruktur. Nachfolgend wird das Verfahren beschrieben.

1. Triazinfunktionen E und Benzolfunktionen E1 als Bestandteile von Käfig-Netzwerkknoten

Diese erfindungsgemäßen mindestens kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie Stickstoff in der Form von Triazinfunktionen enthalten. In dem Käfig besetzen die Triazinfunktionen E mindestens die Hälfte, den überwiegenden Teil oder alle Ecken. Die Funktionen K gemäß Formel 1.0 werden deshalb als K (Kante) bezeichnet, da der darin enthaltene Bestandteil K jeweils die Kanten in den damit gebildeten polyedrischen Käfigverbindungen erzeugt. Das ist immer dann der Fall, wenn zur Herstellung der Käfigverbindungen Edukte gemäß Formel 1.0 oder Formel 1.1 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahrensvariante erweist sich als besonders geeignet für die Installation von

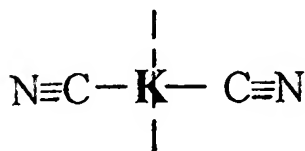
- Triazinfunktionen als Bestandteil von Käfig-Eckfunktionen E,
- aromatische Hexacyclen-, Porphin- expandierte Porphin- oder Ortho- und Met-Cyclophanfunktionen als Bestandteil von Käfig-Kantenfunktionen K,
- Benzolfunktionen, also C₆-Cyclen, als Bestandteil von Käfig-Eckfunktionen E1 und
- Triphenylmethan-, Triphenylamin- oder Porphinfunktionen, expandierte Porphin- oder Ortho- und Meta Cyclophanfunktionen als Bestandteil von Käfigflächenfunktionen A.

Durch Oligomerisation von Stoffen aus der Verbindungsklasse der Formel 1.0 in verdünnter Lösung zu Triazinderiva-

ten als dreifach koordinierte Käfignetzwerkknotten lassen sich die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren. Die jeweiligen Eduktfragmente K werden dabei in den Käfigmolekülen zu Kantenfunktionen K.

Formel 1.0

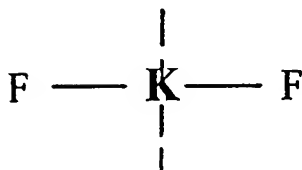
5



10

Formel 1.1

15



20

Das Symbol K steht somit als Abkürzung für Kante, da in den polyedrischen Käfigmolekülen die Kantenfunktionen K im topographischen Verständnis die durch Triazin-Moleküle gebildeten Eckfunktionen E der Käfigmoleküle miteinander verknüpfen. Diese enthalten den überwiegenden Teil der in den Edukten enthaltenen Molekularstruktur.

25

Durch Kondensation von Stoffen aus der Verbindungsklasse der Formel 1.1 in verdünnter Lösung mit Triazinderivaten lassen sich ebenfalls die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren. Die jeweiligen Eduktfragmente K werden dabei in den Käfigmolekülen ebenfalls zu Kantenfunktionen K. Die Komponenten F bzw. deren Fragmente, die nach Abspaltung der Kondensationsprodukte verbleiben, werden der Kantenfunktion K zuge-

30

rechnet.

In der Formel 1.0 und 1.1 haben die Symbole darüber hinaus die folgende Bedeutung:

K bedeutet einfache oder annelierte aromatische Struktur, im einfachsten Fall einen Benzolkern. Die aromatische Struktur kann neben den gezeigten Cyan- bzw. Nitrilfunktionen sowie den unten erklärten Funktionen F weitere Substituenten enthalten. Eine Ausnahme bildet hier lediglich das Dicyan. Hier bedeutet K lediglich die Bindung zwischen den beiden Nitrilgruppen des Dicyan.

35

F bedeutet eine reaktive Funktion, die unter gegebenen Reaktionsbedingungen in der Lage ist,

a) unter Abspaltung von überwiegend ionisch oder kovalent gebundenen halogenhaltigen Kondensationsprodukten mit Cyanurchlorid zu reagieren. Dazu gehören beispielsweise die Funktionen $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{S}_2\text{R}$, wobei das

40

Synonym R für H, Alkalimetall oder im Fall von $-\text{NR}_2$ auch einen organischen Rest bedeuten kann.
b) unter Abspaltung von Wasser oder überwiegend ionisch oder kovalent gebundenen halogenhaltigen Kondensationsprodukten mit Melamin, Trithiocyanursäure oder ihrem Natriumsalz, Triselenocyanursäure oder ihrem Natriumsalz oder Cyanursäure zu reagieren. Dazu gehören beispielsweise die Aldehyd-, Chinon-, Halogen-, Hydroxyl- und Säurechlorid-Funktion.

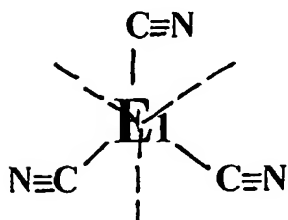
45

Die unterbrochene Linie ---- ist eine Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einer Cyanfunktion oder Funktion F, die untereinander deckungsgleich sind.

Zu den erfindungsgemäßen Käfigverbindungen gehören jedoch auch diejenigen, die aus den Edukten gemäß Formeln 1.2.0 bis 1.3.4 synthetisiert werden.

50

Formel 1.2.0

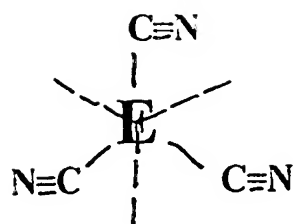


55

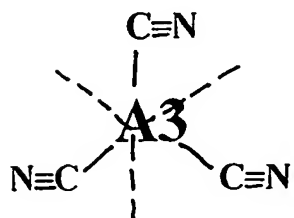
60

65

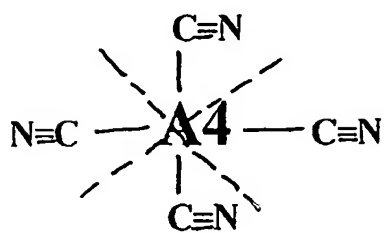
Formel 1.2.1



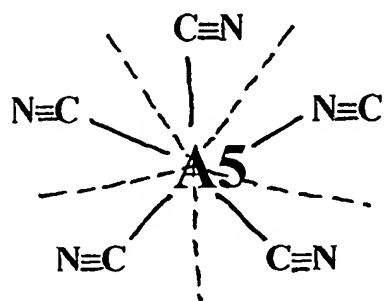
Formel 1.2.2



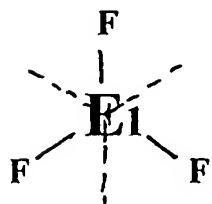
Formel 1.2.3

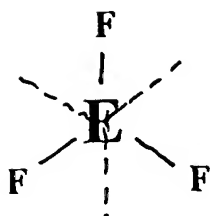


Formel 1.2.4



Formel 1.3.0

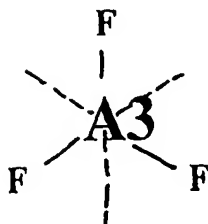




5

10

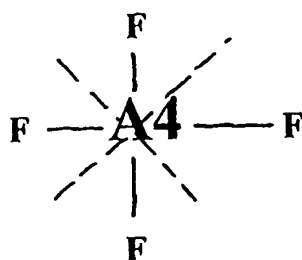
Formel 1.3.2



15

20

Formel 1.3.3

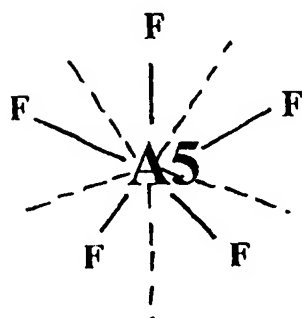


25

30

35

Formel 1.3.4



40

45

50

In diesen Fällen bilden nicht nur die Triazinfunktionen E die Ecken im gebildeten polygonalen Käfigmolekül, sondern auch die Komponenten bzw. Funktionen E1. Sofern die Edukte gemäß Formeln 1.2.1 und 1.3.1, selbst bereits Cyanur-funktionen enthalten, werden auch ihre Kernfunktionen mit E bezeichnet, da sie in den aus ihnen gebildeten Käfigmole-külen ebenfalls die Ecken mit Triazinfunktionen E besetzen. Die Herstellung drei- bis fünffach koordinierter Flächen-funktionen A ist bei dieser Verfahrensvariante ebenfalls möglich, wenn Edukte gemäß Formeln 1.2.2 bis 1.2.4 und 1.3.2 bis 1.3.4 umgesetzt werden.

55

Durch Oligomerisation von Stoffen aus der Verbindungsklasse der Formelgruppe 1.2 in verdünnter Lösung zu Tria-zinderivaten lassen sich die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren. Die je-weiligen Eduktfragmente E1 bzw. E werden dabei in den Käfigmolekülen zu Eckfunktionen E1 bzw. E. Kanten K er-geben sich dabei ausschließlich aus den Bindungselektronen der Bindung E-E oder E1-E.

60

Durch Kondensation von Stoffen aus der Verbindungsklasse der Formelgruppe 1.3 in verdünnter Lösung mit Triazin-derivaten lassen sich ebenfalls die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren. Die jeweiligen Eduktfragmente E1 bzw. E werden dabei in den Käfigmolekülen zu Eckfunktionen E1 bzw. E. Kanten K ergeben sich dabei ebenfalls ausschließlich aus der Funktion F, bzw. dem aus F nach der Kondensation verbleibenden Fragment, das hier ebenfalls mit F bezeichnet wird.

65

In der Formel 1.2.0 bis 1.3.4 haben die Symbole darüber hinaus die folgende Bedeutung:

E1 bzw. E bedeutet einfache oder annelierte aromatische Struktur, im einfachsten Fall einen Benzol- oder Triazinring. Die aromatische Struktur kann neben den gezeigten Cyan- bzw. Nitrilfunktionen sowie den unten erklärten Funktionen F

weitere Substituenten enthalten.

A3 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A3 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. Triphenylmethane, Triphenylamine, (1₃)-Meta-Cyclophan, (0₃)-Meta-Cyclophan). Wegen ihrer Dreifachkoordination ist die Fläche von drei Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Dreieck.

A4 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A4 steht als Abkürzung für eine vierfach koordinierte Flächenfunktion (z. B. Porphin, (1₄)-Meta-Cyclophan, (0₄)-Meta-Cyclophan, Tetrapyrrolycyclen, expandierte Tetrapyrrolycyclen). Wegen ihrer Vierfachkoordination ist die Fläche von vier Kanten begrenzt und steht für ein Quadrat.

A5 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A5 steht als Abkürzung für eine fünffach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₅)-Meta-Cyclophan, (0₅)-Meta-Cyclophan, Pentapyrrolycyclen). Wegen ihrer Fünffachkoordination ist die Fläche von fünf Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Fünfeck.

F bedeutet eine reaktive Funktion, die unter gegebenen Reaktionsbedingungen in der Lage ist,

a) unter Abspaltung von überwiegend ionisch oder kovalent gebundenen halogenhaltigen Kondensationsprodukten mit Cyanurchlorid zu reagieren. Dazu gehören beispielsweise die Funktionen -NR₂, -OR, -SR, -S_nR, wobei das Synonym R für H, Alkalimetall oder im Fall von -NR₂ auch einen organischen Rest bedeuten kann.

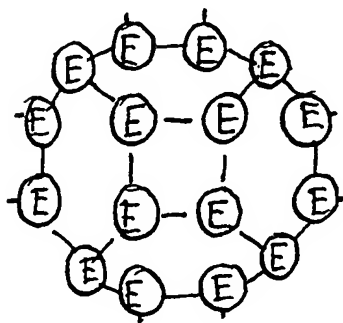
b) unter Abspaltung von Wasser oder überwiegend ionisch oder kovalent gebundenen halogenhaltigen Kondensationsprodukten mit Melamin, Trithiocyanursäure oder ihrem Natriumsalz, Triselenocyanursäure oder ihrem Natriumsalz oder Cyanursäure zu reagieren. Dazu gehören beispielsweise die Aldehyd-, Chinon-, Halogen-, Hydroxyl- und Säurechlorid-Funktion.

Die unterbrochene Linie ---- ist eine Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einer Cyanfunktion oder einer Funktion F, die untereinander deckungsgleich sind.

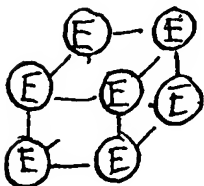
Alle erfindungsgemäßen polyhedralen Käfigmoleküle sind auf solche Polyeder beschränkt, deren Ecken von nicht mehr als drei Seiten begrenzt sind, da alle Ecken E und E1 dreifach koordiniert sind. Dies gilt auch für diejenigen Edukte mit Flächenfunktionen A3 und A5.

Die Käfigverbindungen, die mit den Verbindungsklassen gemäß Formel 1.0 und 1.1 synthetisiert werden können, zeichnen sich dadurch aus, daß die gleichseitig polygonal-polyhedralen Käfige ausschließlich geradzahlige Polygone, z. B. Achteck, Sechseck, Quadrat, entsprechend den Beispielen gemäß Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4 oder ausschließlich ungeradzahlige Polygone, z. B. Dreieck, Fünfeck, Siebeneck, entsprechend den Beispielen

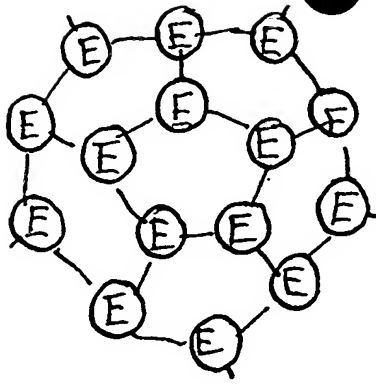
Formel 1.4



Formel 1.5



Formel 1.6

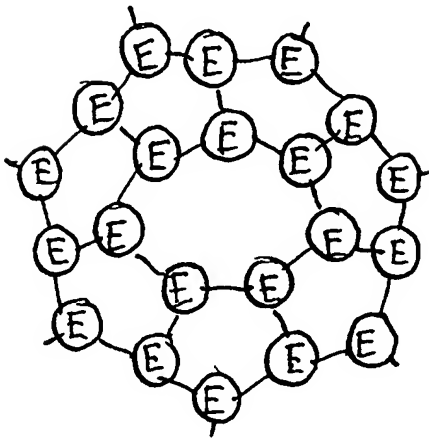


5

10

15

Formel 1.7



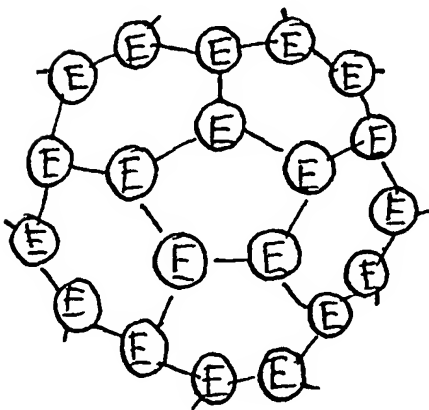
20

25

30

35

Formel 1.7.1



40

45

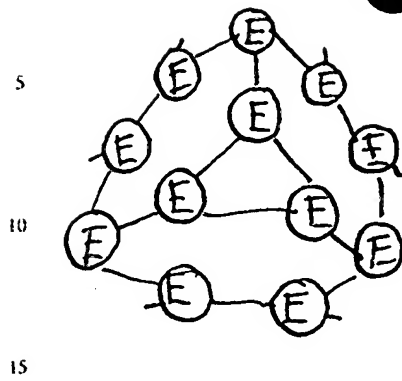
50

55

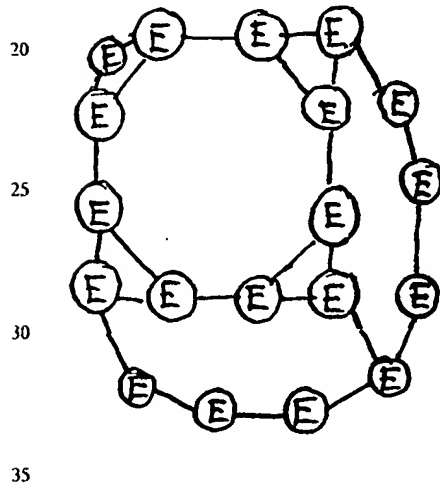
60

65

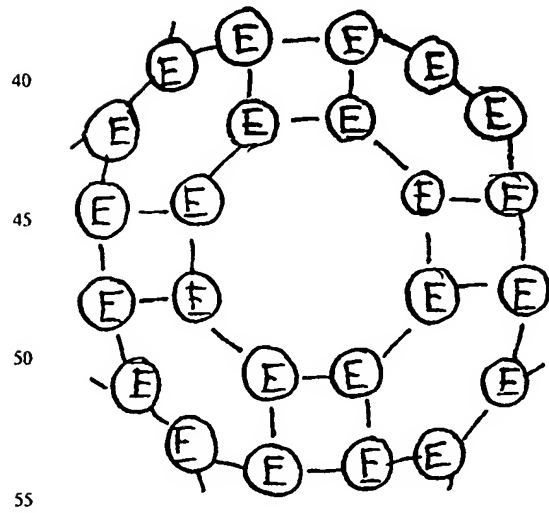
Formel 1.7.2



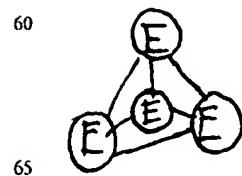
Formel 1.7.3



Formel 1.7.4



Formel 1.7.5



gemäß Formeln 1.6, 1.7, und 1.7.5 oder geradzahlige und ungeradzahlige Polygone im Gemisch enthalten können entsprechend den Beispielen gemäß Formeln 1.7.1, 1.7.2 und 1.7.3.

Mit Polygonen werden hier diejenigen Strukturen bezeichnet, die die Komponenten E oder K in sich tragen, nämlich Hexagone des Triazin- oder Benzolrings, sondern diejenigen idealisierten Strukturen, die sich im Netzwerk zwischen den Komponenten ergeben wie in den Beispielen der Formeln 1.4 bis 1.7.5 gezeigt wird. Die Funktionen K und F als Bestandteile der Kanten werden hier nicht dargestellt, sondern sind in den Verbindungslinien der Formeln 1.4 bis 1.7.5 enthalten.

In den Verbindungsklassen gemäß den Formelgruppen 1.2 bis 1.3 können neben den Eck-Funktionen E auch Eckfunktionen E1 vorkommen. In den beispielhaft genannten Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4 sind jedoch der Übersichtlichkeit zuliebe ausschließlich die Funktionen E genannt. Maximal jede zweite der Funktionen E in den Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4 kann durch eine Funktion E1 ersetzt sein.

Beispiele zur Darstellung der Käfigverbindungen mit Triazinfunktionen

1. Durch Umsetzung von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse gemäß Formel 1.0 oder Formelgruppe 1.2 bei Temperaturen und ggf. in der Gegenwart von Oligomerisations-Initiatoren, unter denen Oligomerisation eintritt.

Beispiele für Verbindungen gemäß Formel 1.0 werden in den Formeln 1.8 bis 1.12 sowie 1.13 gegeben, Beispiele für Verbindungen gemäß Formel 1.2.0 bis 1.2.4 werden in den Formeln 1.14 bis 1.20 sowie 1.12.1 bis 1.12.3 gegeben. In den Formelbeispielen 1.8 bis 1.20 für Stoffe aus den Verbindungsklassen gemäß Formel 1.0 und Formelgruppe 1.2 haben hier die Zeichen \odot die Bedeutung einer Cyan- bzw. Nitrilfunktion.

Als Lösungsmittel für diese Reaktionen eignen sich hinreichend säurebeständige Lösungsmittel, einkernige Aromaten, konzentrierte Schwefelsäure, Sulfonsäuren, überkritische Lösungskomponenten, z. B. Kohlendioxid, Propan, Fluor- und Fluorchloralkane. Als zusätzliche Lösungsmittelkomponenten zu überkritischen Phasen können inerte Gase oder Gasgemische, wie z. B. Stickstoff oder Krypton eingesetzt werden.

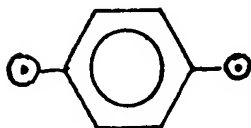
Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0°C und 400°C. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen zwischen 50°C und 150°C.

So gelingt die Umsetzung von 1,4-Dicyanobenzol (Formel 1.8) oder 4,4'-Dicyanobiphenyl (Formel 1.9) als beispielhafte Repräsentanten der Eduktklasse aus Formel 1.0: Durch Erwärmen ihrer vorzugsweise weniger als 0,5-%igen Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure zu den erfindungsgemäßen Käfigverbindungen. Diese werden durch Neutralisation und/oder Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser ausgefällt. Das neutralisierte oder verdünnte Reaktionsgemisch kann auch mit überkritischen Lösungsmitteln extrahiert werden und aus dem Extrakt durch Abkühlen und/oder Entspannen die Käfigmoleküle fraktioniert abgeschieden werden.

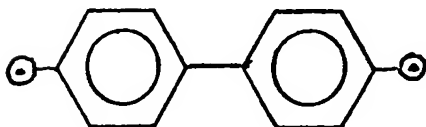
Formel 1.8.1

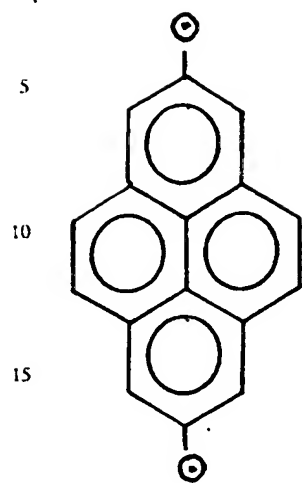


Formel 1.8.2

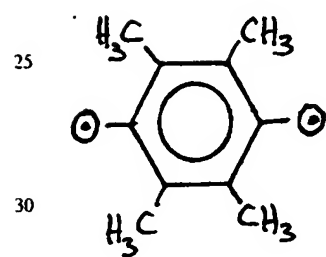


Formel 1.9

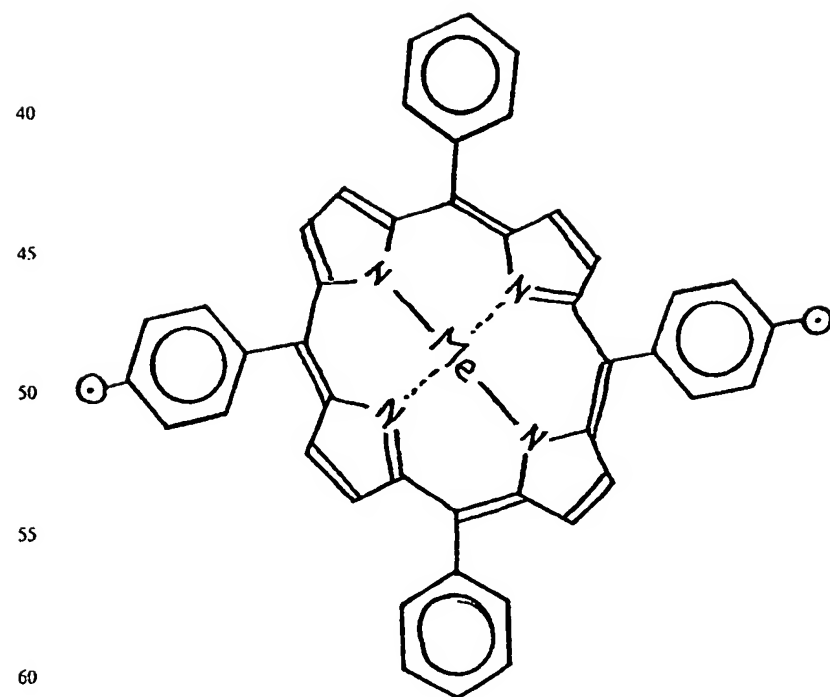


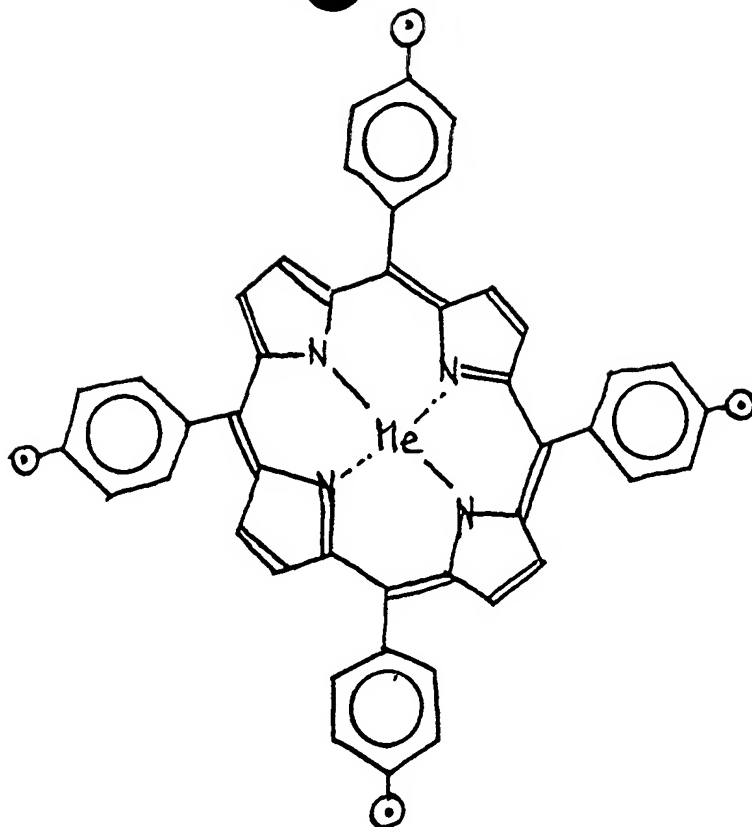


Formel 1.11

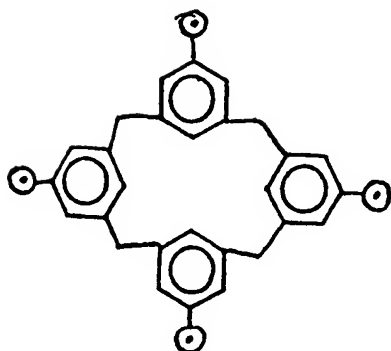


Formel 1.12

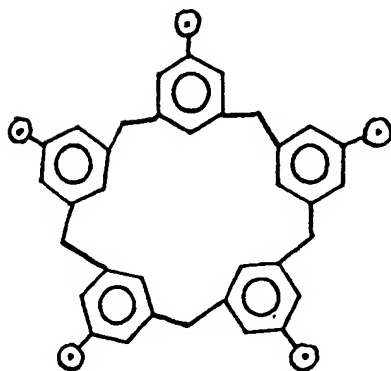


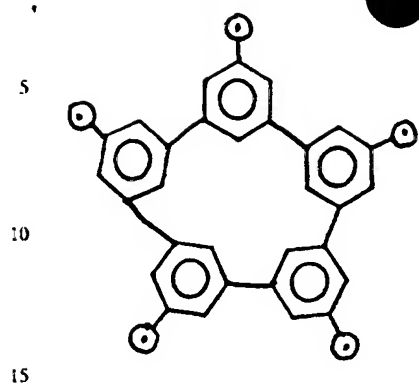


Formel 1.12.2

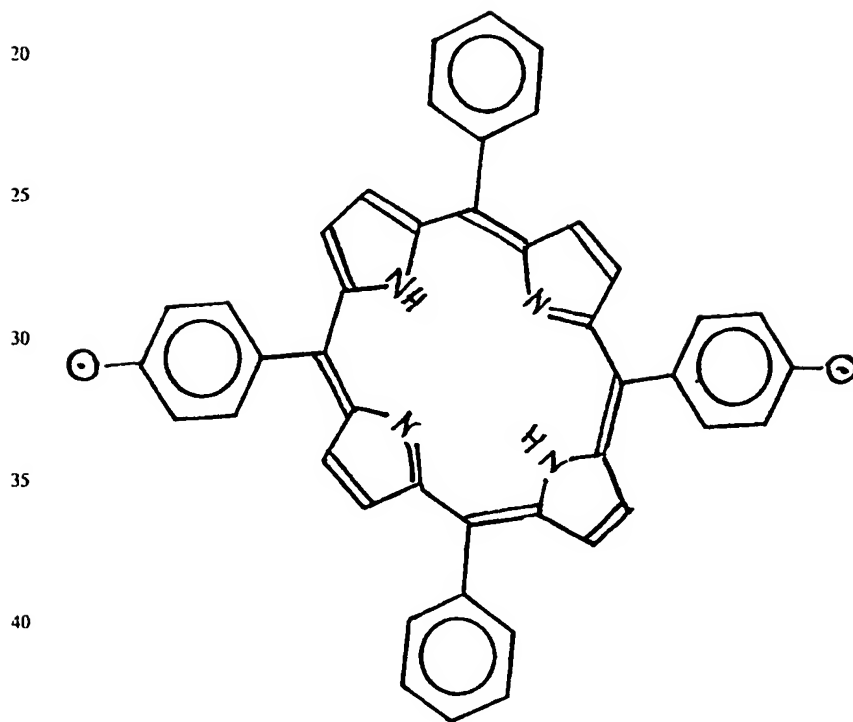


Formel 1.12.3

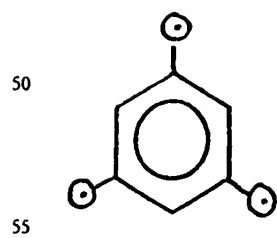




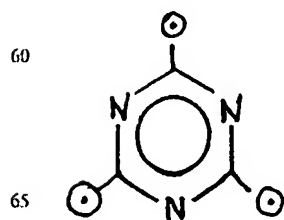
Formel 1.13

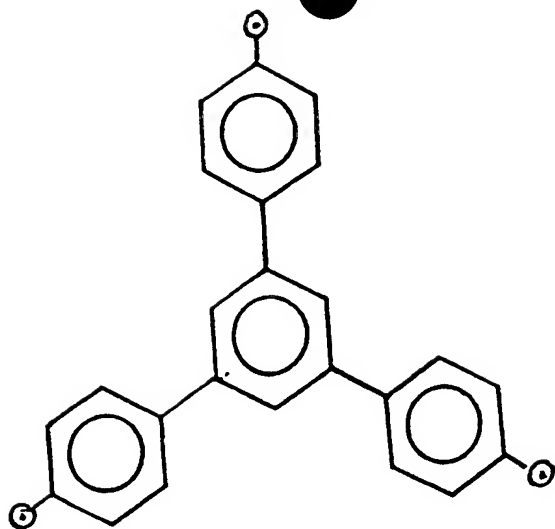


Formel 1.14

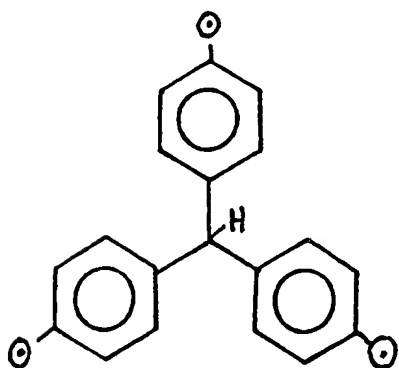


Formel 1.15

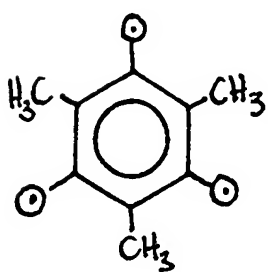


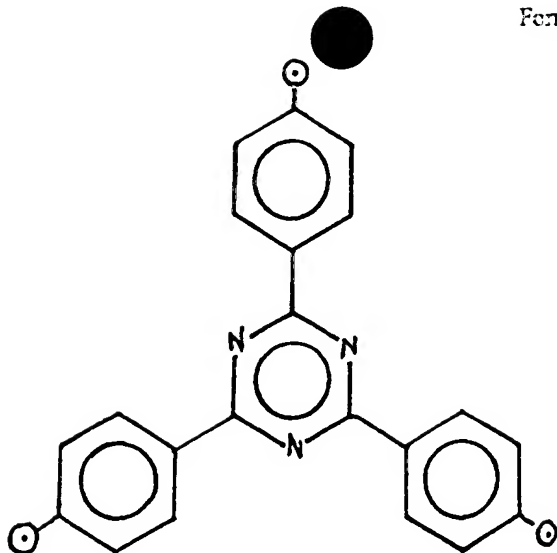


Formel 1.17

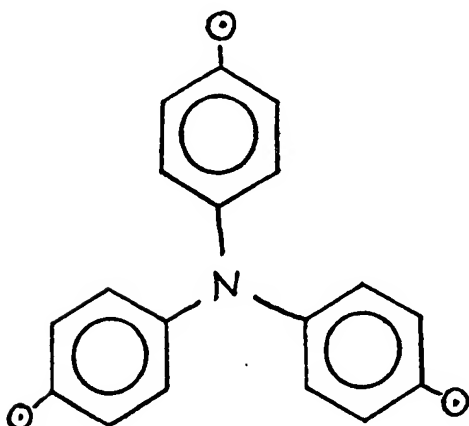


Formel 1.18





Formel 1.20



Die Formel 1.21 zeigt einen Käfigausschnitt beispielhafter Käfige, die mit 1,4-Dicyanobenzol erhalten werden, Formel 1.22 einen Käfigausschnitt der Käfige, die mit 4,4'-Dicyanobiphenyl erhalten werden.

Analog können aus den Stoffen 1,3,5-Tricyanobenzol (Formel 1.14) oder 1,3,5-Tri-(4-cyanophenyl)-benzol (Formel 1.16) als beispielhaften Repräsentanten der Eduktklasse aus Formel 1.2.0 bis 1.2.3 unter den gleichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen Käfigmoleküle gewonnen werden.

Die Formel 1.23 zeigt einen Käfigausschnitt der Käfige, die mit 1,3,5-Tricyanobenzol erhalten werden, Formel 1.24 einen Käfigausschnitt der Käfige, die mit 1,3,5-Tri-(4-cyanophenyl)-benzol erhalten werden.

Die Reaktionen eignen sich sowohl für die Herstellung im Batchverfahren als auch für die kontinuierliche Produktion.

Für die Reaktionsführung ist es vorteilhaft, wenn die gebildeten Käfigverbindungen im Reaktionsgemisch zunächst in gelöster Form vorliegen. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen ist es daher besonders vorteilhaft, wenn die Reaktion unter Bedingungen vorgenommen wird, daß mindestens eine der Lösungsmittelkomponenten in der überkritischen Gasphase oder zumindest als Gasphase unter ähnlich dichten Bedingungen vorliegt und zwar bei möglichst hoher und zwar flüssigkeitsähnlicher Gasdichte.

Dieses Vorgehen ist besonders deshalb vorteilhaft, weil sich die gebildeten Käfigmoleküle durch fraktionierte Entspannung und/oder Abkühlung dann praktisch rein aus dem Reaktionsgemisch abscheiden lassen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, als Stoffe solche mit aliphatischen Funktionen oder mit expandierten Substituenten zur Löslichkeitsverbesserung einzusetzen. Solche sind aliphatische Substituenten. Beispiele dafür werden in den Formeln 1.11, und 1.18 gegeben. Unter diesen Gegebenheiten ist es möglich, die gebildeten Umsetzungsprodukte ohne Weiteres ohne die Anwendung von Überdruck zu erhalten.

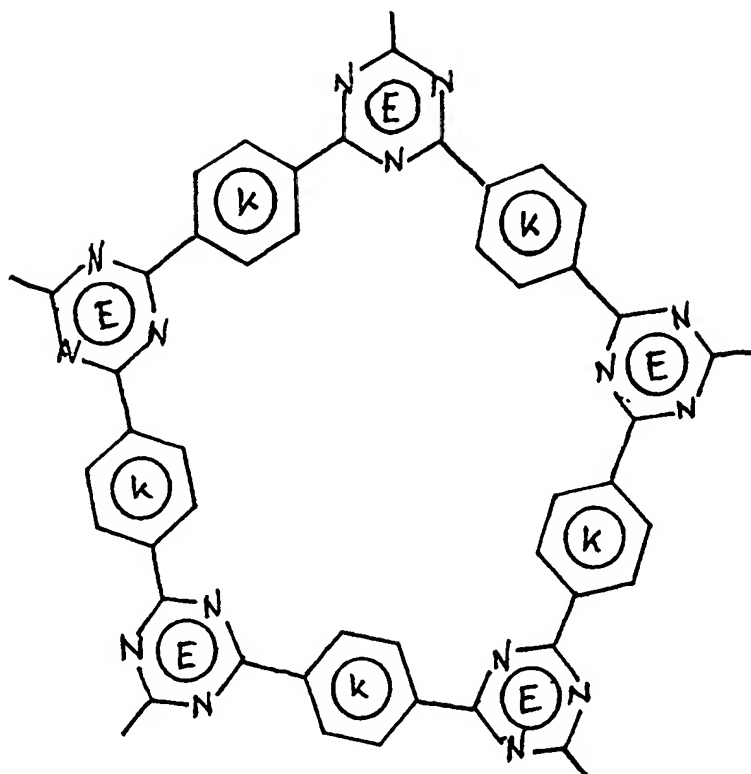
Die Edukte aus der Verbindungsklasse der Formel 1.0 und der Formelgruppe 1.2 können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Käfigmoleküle ergeben, deren Käfigdurchmesser sehr stark variieren kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen und der jeweils gewählten Eduktkomponente.

2. Durch Umsetzung von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse gemäß Formel 1.1 oder Formelgruppe 1.3 bei Temperaturen und ggf. in der Gegenwart von Kondensations-Initiatoren, unter denen Kondensation eintritt.

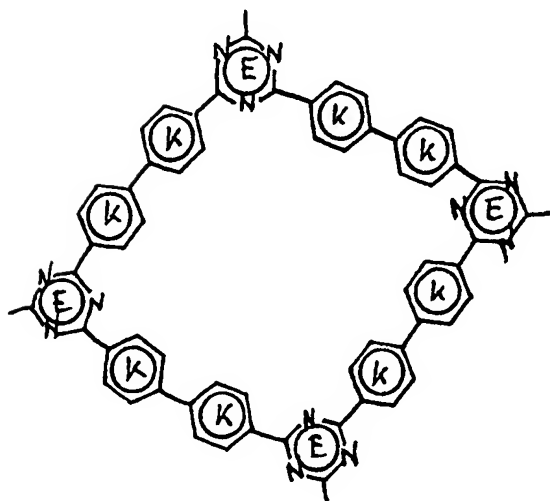
Beispiele für Verbindungen gemäß Formelgruppe 1.0 werden in den Formeln 1.8 bis 1.12 sowie 1.13 gegeben, Beispiele für Verbindungen gemäß Formel 1.2.0 bis 1.2.3 werden in den Formeln 1.14 bis 1.20 sowie 1.12.1 bis 1.12.4 ge-

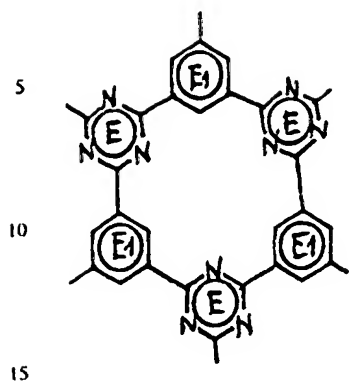
geben. In den Formelbeispielen 1.20 bis 1.22 für Stoffe aus den Verbindungsklassen gemäß Formel 1.0 und Formelgruppen 1.2 haben hier die Zeichen E, k, K die gleiche Bedeutung wie die Zeichen F in den Formeln 1.1, 1.3.0 bis 1.3.4.

Formel 1.21

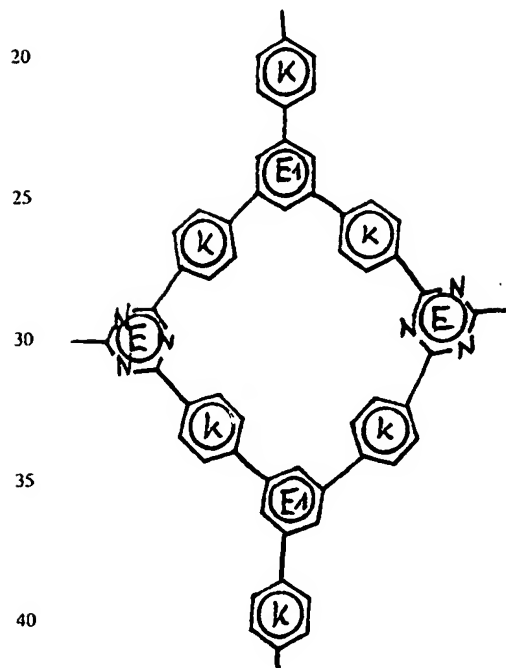


Formel 1.22

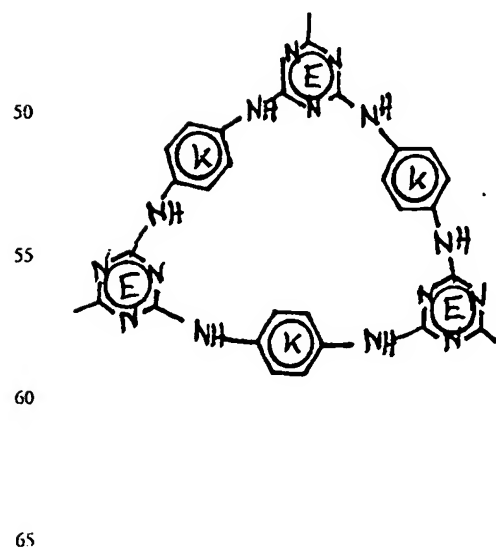


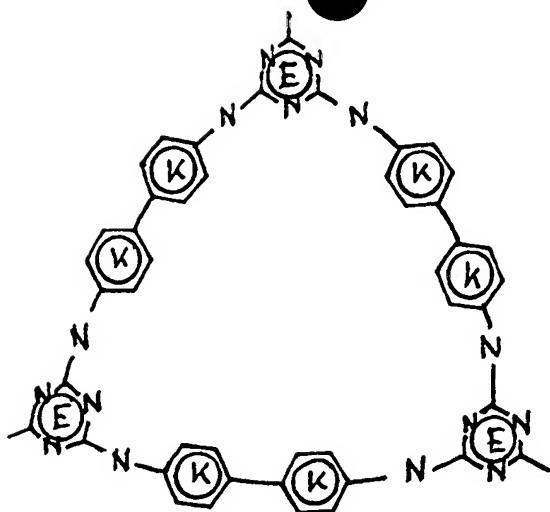


Formel 1.24

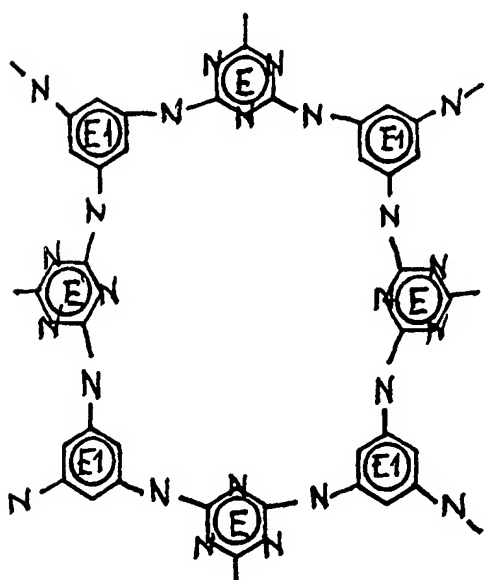


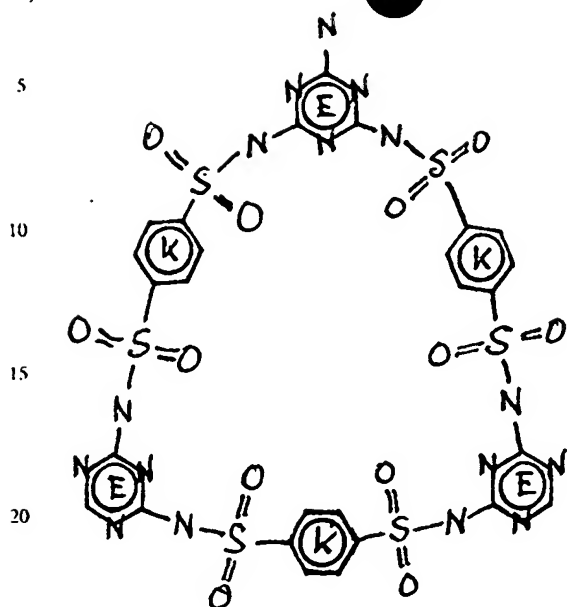
Formel 1.25



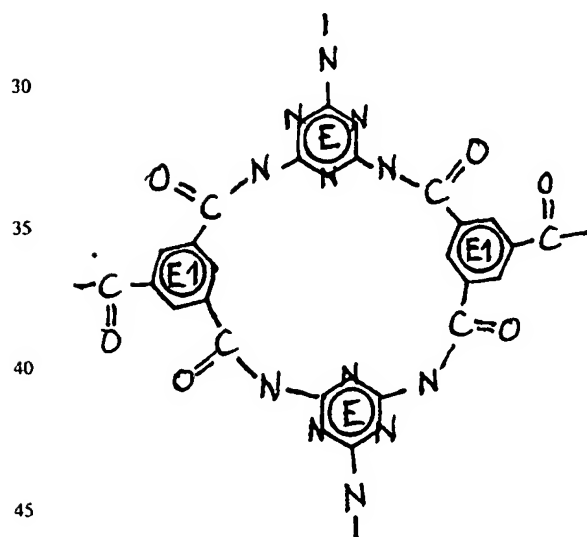


Formel 1.27





Formel 1.29



Die Lösungsmittelauswahl ist hier weit weniger eingeschränkt. Vorzugsweise werden Lösungsmittel eingesetzt, in denen sich die Edukte gut lösen, z. B. polare Lösungsmittel, Aromaten. Bevorzugt sind aber auch hier überkritische Lösungsmittelkomponenten, z. B. Kohlendioxid, Propan, Fluor- und Fluorchloralkane. Als zusätzliche Lösungsmittelkomponenten zu überkritischen Phasen können inerte Gase oder Gasgemische, wie z. B. Stickstoff oder Krypton eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0°C und 400°C. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0°C und 200°C.

So gelingt die Umsetzung von p-Phenylendiamin (Formel 1.8) oder Benzidin (Formel 1.9) als beispielhafte Repräsentanten der Eduktklasse aus Formel 1.1: Durch Auflösen in vorzugsweise aromatischen Lösungsmitteln zu weniger als 0,1-%igen Lösungen. Diese werden zu einer ebenfalls vorzugsweise weniger als 0,2-%igen Lösung aus Cyanurchlorid in stöchiometrischer Menge bei einer Temperatur von 110 bis 120°C langsam zudosiert. Nach beendeter Dosierung wird noch 3 Stunden bei der Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch kann auch mit überkritischen Lösungsmitteln extrahiert werden und aus dem Extrakt durch Abkühlen und/oder Entspannen die Käfigmoleküle fraktioniert abgeschieden werden.

Die Formel 1.25 zeigt einen Käfigausschnitt der Käfige, die mit p-Phenylendiamin und Cyanurchlorid erhalten werden; Formel 1.26 zeigt einen Käfigausschnitt der Käfige, die mit Benzidin und Cyanurchlorid erhalten werden.

Analog können aus den Stoffen 1,3,5-Triaminobenzol (Formel 1.14) als einem beispielhaften Repräsentanten der Eduktklasse aus Formel 1.3.0 bis 1.3.3 und Cyanurchlorid unter den gleichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen Käfigmoleküle gewonnen werden. Formel 1.27 zeigt einen Käfigausschnitt der Käfige, die mit 1,3,5-Triaminobenzol und Cyanurchlorid erhalten werden.

Aus Melamin (Formel 1.15), ebenfalls einem beispielhaften Repräsentanten aus der Eduktklasse der Formelgruppe 1.3 lassen sich mit bivalenten Säurechloriden aus der Eduktklasse der Formel 1.1, wie sie z. B. durch das Terephthalylchlorid

(Formel 1.8) oder das Säurechlorid der Benzol-1,4-disulfonsäure (Formel 1.8) repräsentiert werden, vorzugsweise in pyridinhaltigen Lösungsmitteln, ebenfalls leicht die gesuchten Käfigmoleküle synthetisieren. Formel 1.28 zeigt einen Käfigausschnitt der Käfige, die aus Melamin und Benzol-1,4-disulfonsäurechlorid erhalten werden.

Aus Melamin (Formel 1.15) lassen sich mit trivalenten Säurechloriden aus der Eduktklasse der Formelgruppe 1.3, wie sie z. B. durch das Chlorid der Benzotricarbonsäure (Formel 1.8) repräsentiert werden, vorzugsweise in pyridinhaltigen Lösungsmitteln, ebenfalls leicht die gesuchten Käfigmoleküle synthetisieren. Formel 1.29 zeigt einen Käfigausschnitt der Käfige, die aus Melamin und dem Chlorid der Benzotricarbonsäure erhalten werden.

Die Reaktionen eignen sich sowohl für die Herstellung im Batchverfahren als auch für die kontinuierliche Produktion. Für die Reaktionsführung ist es vorteilhaft, wenn die gebildeten Käfigverbindungen im Reaktionsgemisch zunächst in gelöster Form vorliegen. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen ist es daher besonders vorteilhaft, wenn die Reaktion unter Bedingungen vorgenommen wird, daß mindestens eine der Lösungsmittelkomponenten in der überkritischen Gasphase oder zumindest als Gasphase unter ähnlich dichten Bedingungen vorliegt und zwar bei möglichst hoher und zwar flüssigkeitsähnlicher Gasdichte.

Dieses Vorgehen ist besonders deshalb vorteilhaft, weil sich die gebildeten Käfigmoleküle durch fraktionierte Entspannung und/oder Abkühlung dann praktisch rein aus dem Reaktionsgemisch abscheiden lassen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, als Stoffe solche mit aliphatischen Funktionen oder mit expandierten Substituenten zur Löslichkeitsverbesserung einzusetzen. Solche sind aliphatische Substituenten. Beispiele dafür werden in den Formeln 1.11 und 1.18 gegeben. Unter diesen Gegebenheiten ist es möglich, die gebildeten Umsetzungsprodukte ohne Weiteres ohne die Anwendung von Überdruck zu erhalten.

Die Reaktionsprodukte aus dem erfindungsgemäßen Verfahren können Käfigmoleküle enthalten, deren Käfigdurchmesser sehr stark variieren kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen und der jeweils gewählten Eduktkomponente. Durch die Wahl überkritischer Reaktionsbedingungen lassen sich die Käfigmoleküle während der Abkühl- und Entspannungsphase des Reaktionsgemisches größenfraktioniert aus dem Reaktionsgemisch abscheiden.

Durch die in der Käfigperipherie vorhandenen Fenster unterschiedlich gestaltbarer Größe ist es möglich, die Käfigmoleküle als Container zu benutzen. Die Ausdehnung dieser Fenster ergibt sich aus dem Abstand der Funktionen E und/oder E1, der ja durch die Wahl der Komponenten K bzw. F vergrößert werden kann.

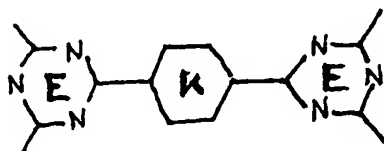
Weil die Fenster eine Dekoration aus Stickstoff in heteroaromatischer Bindungsform tragen, ist es möglich, durch Protonierung in den Fenstern eine Oniumdekoration zu installieren, und als reversible "Verschluß"-Komponenten z. B. Anionen oder Anionenkomplexe zu installieren. Das gelingt ebenfalls durch Chelatbildung mit Metallen. Vorzugsweise eignen sich solche Metalle, die mit aromatisch gebundenen Ringstickstofffunktionen, wie z. B. Phenanthrolin, Chelate bilden.

Durch die Möglichkeit, z. B. mit Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten dekorierte Komponenten K auszuwählen, ist die Möglichkeit der Fenster-Verschlußmöglichkeiten wesentlich vielfältiger.

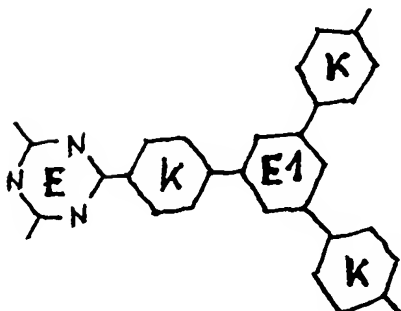
Z. B. durch eine oder mehrere der Umsetzungen Sulfonierung, Oxidation, Verseifung und Reduktion an den bereits hergestellten Käfigmolekülen ist es aber auch ohne Weiteres möglich Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten an den Komponenten K, z. B. zu diesem Zweck, zu installieren.

Die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie Stickstoff in der Form von Triazinfunktionen enthalten, weil jede Ecke der polyedrischen Käfigmoleküle aus einer Triazinfunktion bestehen kann, wie es beispielhaft in der Formel 1.30 gezeigt wird, die die Bindungsstruktur der Kante K als Verbindungselement zwischen den Triazin-Eckfunktionen E zeigt und Formel 1.31, die beispielhaft die Verbindung im Bereich einer Funktion E und E1 zeigt.

Formel 1.30



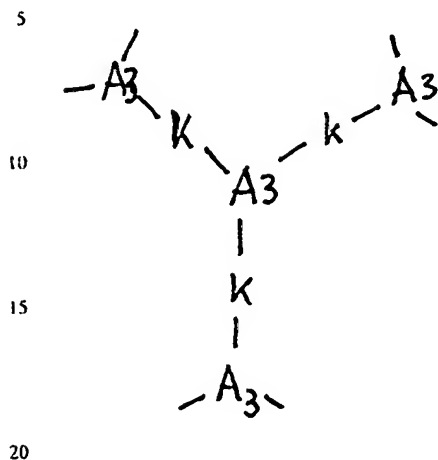
Formel 1.31



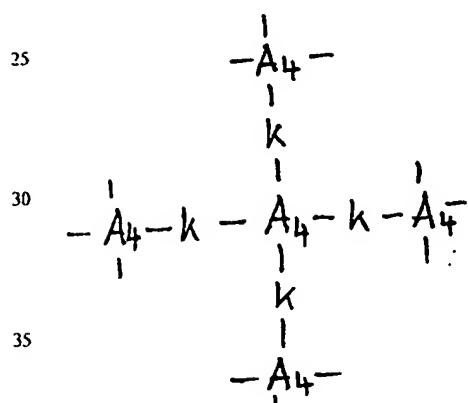
Die Maschen der Molekularkäfige können aus tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta und oktagonalem Netzwerk bestehen,

wobei die Flächen- und Kantenfunktionen gemäß den Beispielen der Formeln 1.32.1 bis 1.32.3 miteinander verbunden sind.

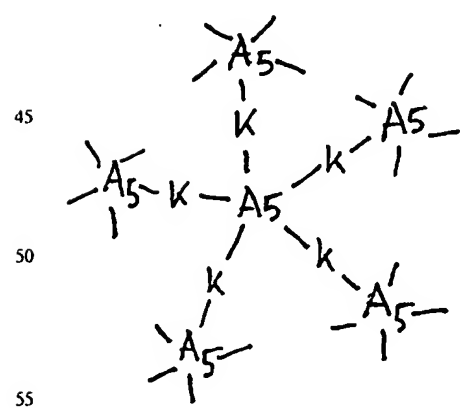
Formel 1.32.1



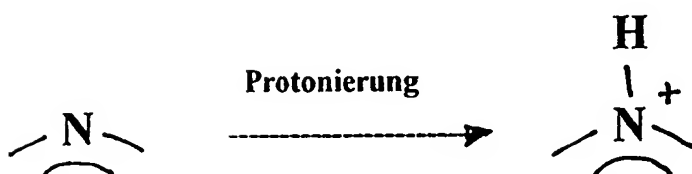
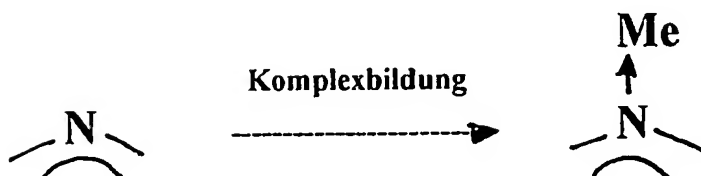
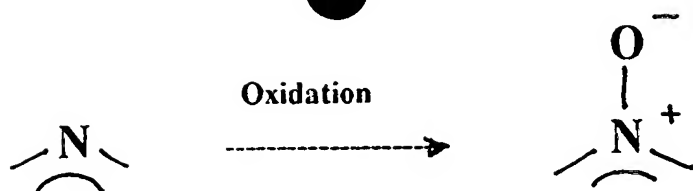
Formel 1.32.2



Formel 1.32.3



Durch entsprechende an und für sich bekannte Reaktionen an den Stickstoffunktionen wie z. B. Oxidation oder Komplexierung können die zweifach koordinierten Stickstoffunktionen zu drei- oder vierfach oder sogar sechsfach koordinierten Stickstoffunktionen umgesetzt werden, wie beispielhaft in den Formeln 1.33 bis 1.35 gezeigt wird.



Auch diese erfindungsgemäßen Käfigmoleküle eignen sich als molekulare Container, mittels derer Chemikalien fest eingeschlossen werden können und zu gegebener Zeit am gewünschten Ort freigesetzt werden können.

Diese Anwendungsform ist zum Beispiel geeignet für die gezielte therapeutische Wirkstofffreisetzung an dem zu behandelnden Zielgewebe, oder die Freisetzung gespeicherter Chemikalien für technische Zwecke, z. B. von Löschmitteln bei dem Einfluß von Feuer, oder der Freisetzung von Oxidationsmitteln und/oder Reduktionsmitteln als Explosivstoff- oder Treibstoffquelle.

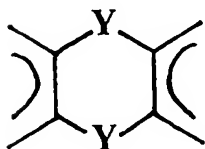
2. Thianthren- und Selenanthrenfunktionen K sowie Benzolfunktionen E1 als Bestandteil von Käfig-Kanten- und Käfig-Eckfunktionen

Die erfindungsgemäßen schwefel- und/oder selenhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie den Schwefel in der Form von aromatisch annelierten Thianthren- und/oder Selenanthrenfunktionen gemäß Formel 2.0 enthalten. Diese Schwefel und oder Selen enthaltenden Funktionen gemäß Formel 2.0 werden im weiteren als K bezeichnet. Das Symbol K steht als Abkürzung für Kante, da in den Käfigmolekülen diese Funktionen K als Bestandteile der die Kanten der polyhedralen Käfigmoleküle bildenden Komponenten aufgefaßt werden können.

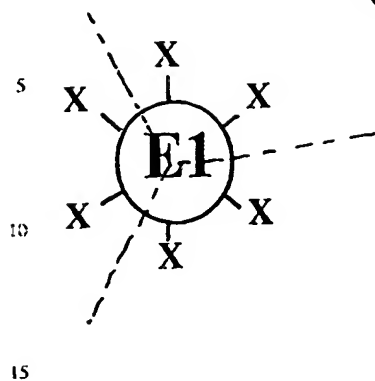
Die erfindungsgemäße Verfahrensvariante erweist sich als besonders geeignet für die Installation von

- Benzolfunktionen als Bestandteil von Käfig-Eckfunktionen E1,
- aromatische Hexacyclen-, Porphin- oder Ortho-Cyclophanfunktionen als Bestandteil von Käfig-Kantenfunktionen K,
- Thianthren- oder Selenanthrenfunktionen als Bestandteil von Käfig-Kantenfunktionen K,
- Orthocyclophan- oder Porphinfunktionen als Bestandteil von Käfigflächenfunktionen A.

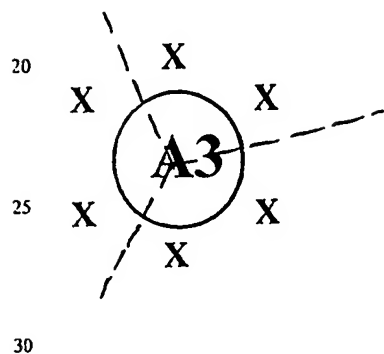
Durch Kondensation von Stoffen aus einer der Verbindungsklassen mit Formeln 2.1 bis 2.3 mit Schwefel und/oder Selen oder deren zweiwertigen Verbindungen in verdünnter Lösung lassen sich die erfindungsgemäßen schwefel- und/oder selenhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren. Die jeweiligen Eduktfragmente E1 werden in den Käfigmolekülen zu Eckfunktionen E1.



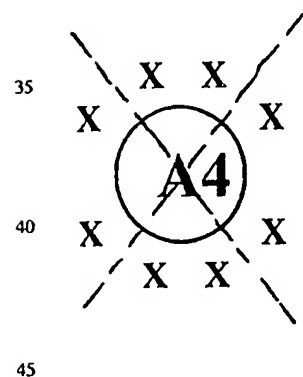
Y bedeutet S oder Se



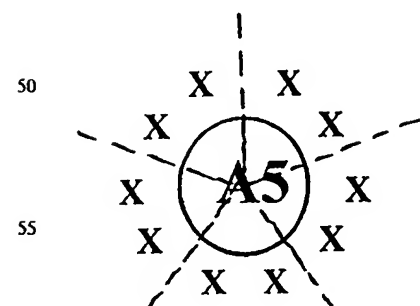
Formel 2.1.1



Formel 2.2



Formel 2.3



60 In der Formel 2.1 bis 2.3 haben die Symbole die folgende Bedeutung:

E1 einfache oder annelierte überwiegend homocyclische hexagonal-aromatische Struktur mit zentralem Benzolkern, im einfachsten Fall ein einzelner Benzolkern mit 6 annelierten Substituenten. Das Symbol E1 steht als Abkürzung für Ecke; in den Käfigmolekülen sind die Eckfunktionen E1 im durch die 3 annelierten Kantenfunktionen K, (Thianthren, Selenanthren) untereinander verknüpft.

65 A3 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A3 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₃)-Ortho-Cyclophane, Subphthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 3 annelierten Kantenfunktionen K, (Thianthren, Selenanthren) verknüpft ist. Wegen ihrer Dreifachkoordination ist die Fläche von drei Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Dreieck.

A4 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A4 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (14)-Ortho-Cyclophane, Phthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 4 anelierten Kantenfunktionen K, (Thianthren, Selenanthren) verknüpft ist. Wegen ihrer Vierfachkoordination ist die Fläche von vier Kanten begrenzt und steht für ein Quadrat.

A5 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A5 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (15)-Ortho-Cyclophane, Superphthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 5 anelierten Kantenfunktionen K, (Thianthren, Selenanthren) verknüpft ist. Wegen ihrer Fünffachkoordination ist die Fläche von fünf Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Fünfeck.

XX an einer aromatischen C-C-Funktion gebundenes Halogenfunktionenpaar

---- Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einem Funktionenpaar X X, die untereinander deckungsgleich sind.

Beispiele

1. Durch Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 2.1 mit Elementarschwefel und/oder Schwefelwasserstoff und/oder Polysulfiden oder Sulfiden bei Temperaturen, unter denen Reaktion mit den Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter Bildung einer Schwefel-Kohlenstoffbindung eintritt.

2. Durch Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 2.2 mit Elementarschwefel und/oder Schwefelwasserstoff und/oder Polysulfiden oder Sulfiden bei Temperaturen, unter denen Reaktion mit den Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter Bildung einer Schwefel-Kohlenstoffbindung eintritt.

3. Durch Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 2.3 mit Elementarschwefel und/oder Schwefelwasserstoff und/oder Polysulfiden oder Sulfiden bei Temperaturen, unter denen Reaktion mit den Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter Bildung einer Schwefel-Kohlenstoffbindung eintritt.

4. Durch Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 2.1 mit Selen und/oder Selenwasserstoff und/oder Polyseleniden oder Seleniden bei Temperaturen, unter denen Reaktion mit den Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter und Bildung einer Selen-Kohlenstoffbindung eintritt.

5. Durch Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 2.2 mit Selen und/oder Selenwasserstoff und/oder Polyseleniden oder Seleniden bei Temperaturen, unter denen Reaktion mit den Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter und Bildung einer Selen-Kohlenstoffbindung eintritt.

6. Durch Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 2.3 mit Selen und/oder Selenwasserstoff und/oder Polyseleniden oder Seleniden bei Temperaturen, unter denen Reaktion mit den Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter und Bildung einer Selen-Kohlenstoffbindung eintritt.

Als Lösungsmittel für diese Reaktionen eignen sich Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff-Elementarschwefel, Halogenwasserstoff, Dischwefeldihalogenid, Diselendihalogenid, Selenwasserstoff, Kohlenstoffdiselenid, Aluminiumchlorid, Perfluoralkane, Fluorchloralkane oder Gemische der genannten Lösungsmittel untereinander. Wasser oder andere polare Lösungsmittel sind nur dann geeignet, wenn als reaktive Komponenten wasserlösliche Sulfide, Selenide, Polysulfide oder Polyselenide eingesetzt werden.

Als zusätzliche Lösungsmittelkomponenten können inerte Gase oder Gasgemische, wie z. B. Stickstoff oder Krypton eingesetzt werden. Fluor- und Fluorchloralkane gehören nur dann zu den bevorzugten Lösungsmitteln, wenn keine Chalkogen-Wasserstoffverbindungen eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 50°C und 300°C. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen zwischen 100°C und 250°C wenn Chalkogenwasserstoffe als Reaktionsmittel verwendet werden. Die bevorzugten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 200°C und 300°C, wenn elementare Chalkogene als Reaktionsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugte Stoffe aus den Verbindungsklassen der Formeln 2.1 bis 2.3 sind diejenigen, bei denen es sich um Halogenverbindungen mit den Komponenten Chlor und/oder Brom handelt.

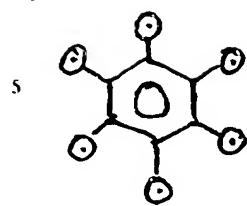
Für die Reaktionsführung ist es vorteilhaft, wenn die gebildeten Käfigverbindungen im Reaktionsgemisch zunächst in gelöster Form vorliegen. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen ist es daher vorteilhaft, wenn die Reaktion unter Bedingungen vorgenommen wird, wenn mindestens eine der Lösungsmittelkomponenten in der überkritischen Gasphase vorliegt und zwar bei möglichst hoher und zwar flüssigkeitsähnlicher Gasdichte.

Dieses Vorgehen ist besonders deshalb vorteilhaft, weil sich die gebildeten Käfigmoleküle durch fraktionierte Entspannung und/oder Abkühlung dann praktisch rein aus dem Reaktionsgemisch abscheiden lassen.

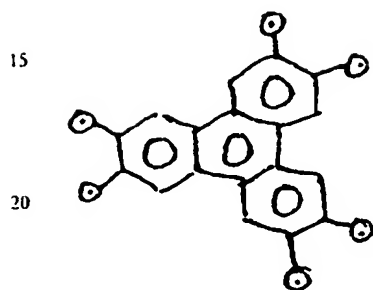
Eine andere Möglichkeit besteht darin, als Stoffe solche mit aliphatischen Funktionen oder mit expandierten Substituenten zur Löslichkeitsverbesserung einzusetzen. Solche sind z. B. längere aliphatische Ketten und einfach oder mehrfach etherverbrückte Aliphaten. Beispiele dafür werden in den Formeln 2.8, 2.13, 2.15 gegeben. Unter diesen Gegebenheiten ist es möglich, die gebildeten Umsetzungsprodukte auch in nichtüberkritischen Lösungen zu erhalten.

Als aromatische Komponenten der Eduktkomponenten A aus der Stoffklasse der Formel 2.1 kommen z. B. die in den Formeln 2.4 bis 2.11 gezeigten Bestandteile in Frage. Als aromatische Eduktkomponenten A aus der Stoffklasse der Formel 2.2 kommen z. B. die in den Formeln

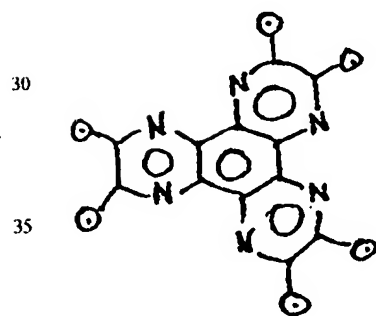
Formel 2.4



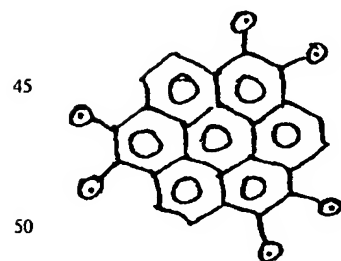
Formel 2.5



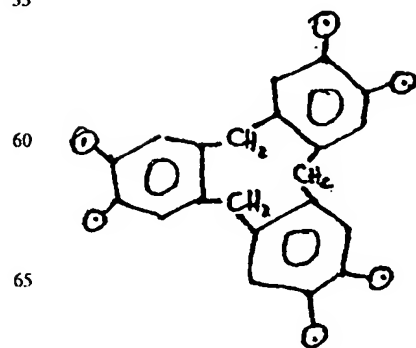
Formel 2.6

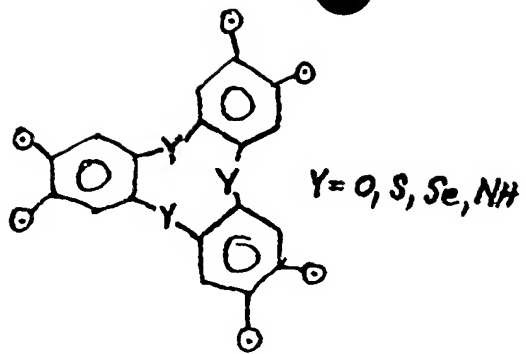


Formel 2.7

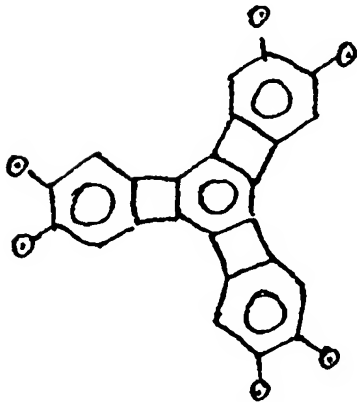


Formel 2.8

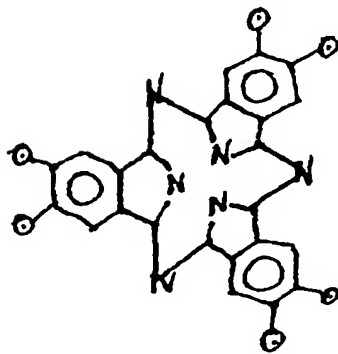




Formel 2.10



Formel 2.11



Formel 2.12

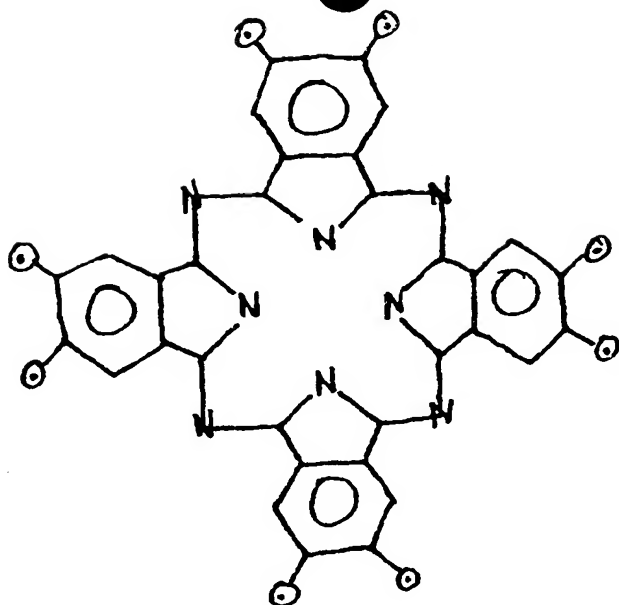
5

10

15

20

25



Formel 2.13

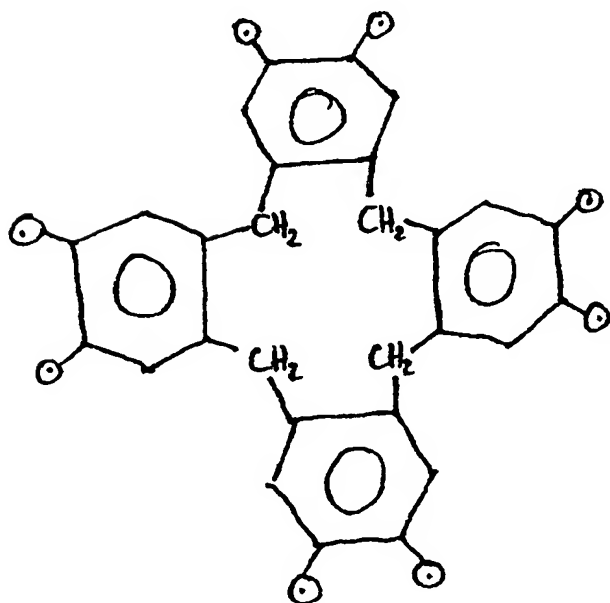
30

35

40

45

50

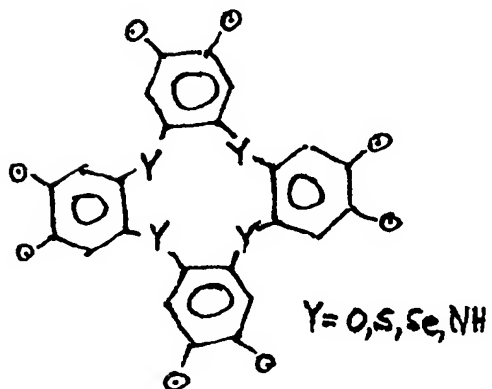


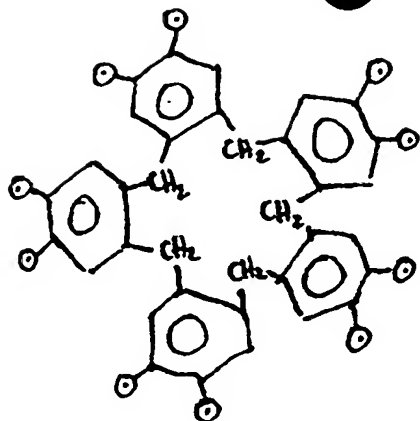
Formel 2.14

55

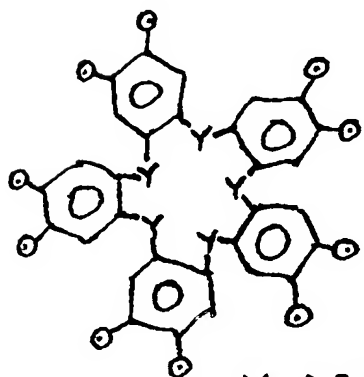
60

65





Formel 2.16



$Y = O, S, Se, NH$

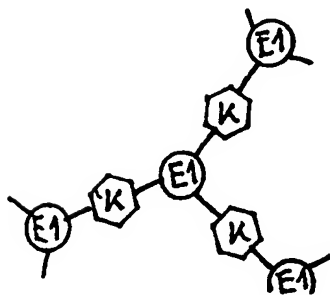
2.12 bis 2.14 gezeigten Bestandteile in Frage. Als aromatische Eduktkomponenten A aus der Stoffklasse der Formel 2.3 kommen z. B. die in den Formeln 2.15 und 2.16 gezeigten Bestandteile in Frage.

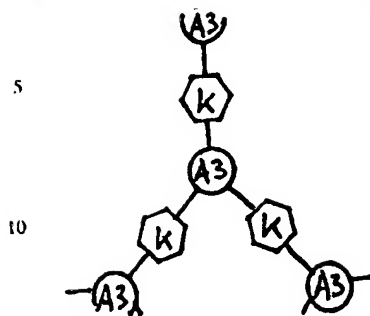
In der Formel 2.4 bis 2.16 haben die Symbole die folgende Bedeutung:

⊙ Eine Funktion X, wobei die Bedeutung von X derjenigen in den Formeln 2.1 bis 2.3, also Halogen, entspricht.

Die Maschen des Molekularkäfigs können aus tri-, tetra-, penta-, hexa- und heptagonalem Netzwerk bestehen, wobei die Ecken- und Kantenfunktionen gemäß Formel 2.18 bis 2.22 miteinander verbunden sind. Edukte aus der Verbindungs-kategorie der Formel 2.1 und 2.1.1 ergeben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Käfige nach den Bauschemata 2.18 und 2.18.1.

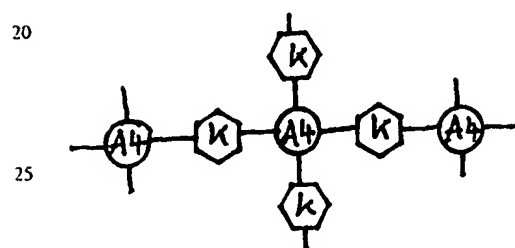
Formel 2.18





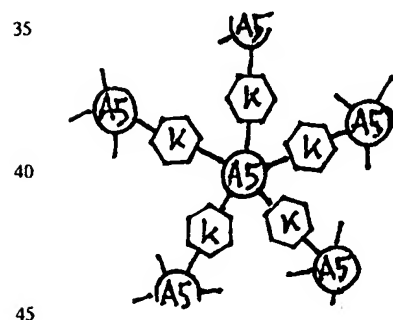
15 Edukte aus der Verbindungsklasse der Formel 2.2 ergeben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Käfige nach dem Bauschema 2.19.

Formel 2.19



30 Edukte aus der Verbindungsklasse der Formel 2.3 ergeben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Käfige nach dem Bauschema 2.20.

Formel 2.20

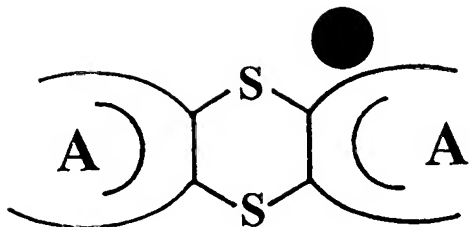


Es können daher eine Reihe von Käfigmolekülen synthetisiert werden, deren Käfigdurchmesser relativ fein abgestimmt ausgewählt werden kann. Das ist von großer Bedeutung, wenn die erfindungsgemäßen Käfigmoleküle als Komponenten für nanotechnologische Systeme eingesetzt werden sollen.

50 Durch die in der Käfigperipherie vorhandenen und unterschiedlich groß wählbaren Fenster ist es möglich, die Käfigmoleküle als Container zu benutzen. Weil die Fenster eine Dekoration aus Schwefel und/oder Selen in heteroaromatischer Bindungsform tragen, ist es möglich, durch Oxidation in den Fenstern eine Oniumdekoration zu installieren, und als reversible "Verschluß"-Komponenten z. B. Anionen oder Anionenkomplexe zu installieren.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Käfigmoleküle liegt in ihrer leichten Synthese, die wesentlich einfacher und damit auch wirtschaftlicher ist, als diejenige von vergleichbaren organisch-chemisch synthetisierten Käfigmolekülen. Ähnliche organische Käfigmoleküle werden z. B. in der DOS P41 14 536.4 vom 3.5.1991 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen chalcogenhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie die Chalkogene in der Form von annelierten Dibenzodichalkogeninfunktionen enthalten, wobei die Chalkogenkomponenten in der Form von Schwefel oder Selen präsent sind. Und zwar besteht jede Kante der polyedrischen Käfigmoleküle aus einer Dibenzodichalkogeninfunktion, wie es beispielhaft in der Formel 2.17 gezeigt wird, die die Bindungsstruktur der Kante K als Verbindungselement zwischen den Flächenfunktionen A zeigt.



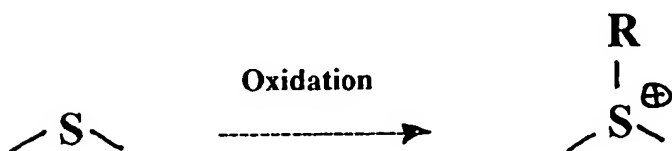
Formel 2.17

5

Unabhängig davon können aber auch die Flächenfunktionen A annelierte Dibenzochalkogeninfunktionen enthalten. 10
Durch entsprechende an und für sich bekannte Maßnahmen an den Chalkogenfunktionen wie z. B. Oxidation oder Komplexierung können die zweifach koordinierten Chalkogenfunktionen zu drei- oder vierfach oder sogar sechsfach koordinierten Chalkogenfunktionen umgesetzt werden, wie beispielhaft in den Formeln 2.21 bis 2.24 gezeigt wird.

Formel 2.21

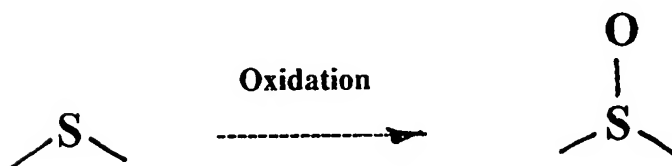
15



20

Formel 2.22

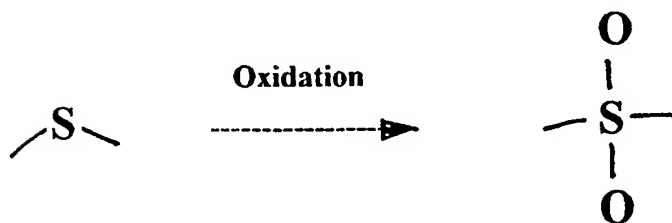
25



30

Formel 2.23

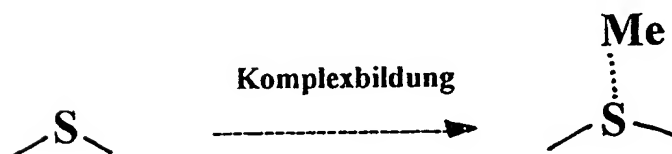
35



40

Formel 2.24

45



50

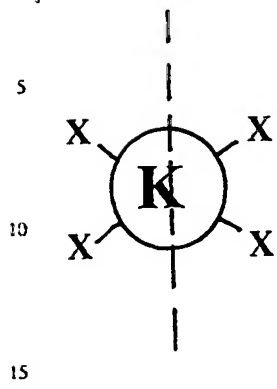
Auch die erfindungsgemäßen Käfigmoleküle eignen sich als molekulare Container, mittels derer Chemikalien fest eingeschlossen werden können und zu gegebener Zeit am gewünschten Ort freigesetzt werden können. 55

Diese Anwendungsform ist zum Beispiel geeignet für die gezielte therapeutische Wirkstofffreisetzung an dem zu behandelnden Zielgewebe, oder die Freisetzung gespeicherter Chemikalien für technische Zwecke, z. B. von Löschmitteln bei dem Einfluß von Feuer, oder der Freisetzung von Oxidationsmitteln und/oder Reduktionsmitteln als Explosivstoff- oder Treibstoffquelle. 60

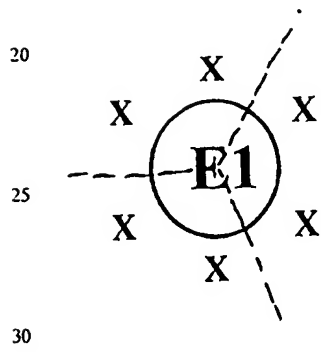
3. Pyrazinfunktionen E sowie Benzolfunktionen E1 als Bestandteil von Käfig-Eckfunktionen

Die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie den Stickstoff in der Form von zweifach annelierten Pyrazinfunktionen und/oder deren reduzierten und/oder ggf. substituierten Hydropyrazin homologen enthalten. 65

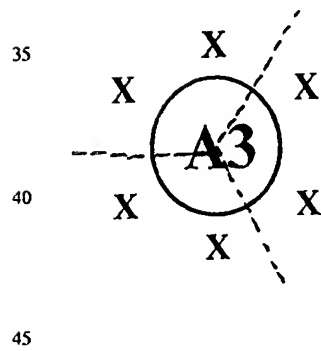
Durch Kondensation von Stoffen aus den Formeln 3.1 bis 3.2.2 mit Stoffen aus den Formeln 3.3 bis 3.4.2 lassen sich die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren.



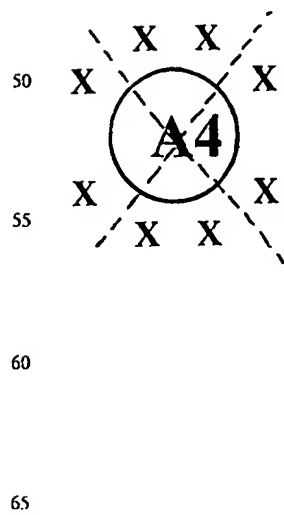
Formel 3.2

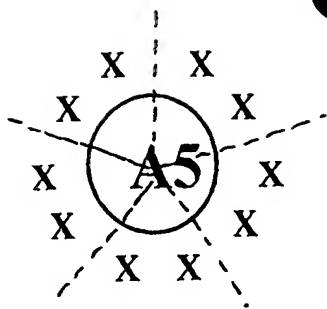


Formel 3.2.1



Formel 3.2.1.1





In der Formel 3.1 bis 3.2.2 haben die Symbole die folgende Bedeutung:

K Das Symbol K steht somit als Abkürzung für Kante, da in den polyedrischen Käfigmolekülen die Kantenfunktionen K die Eckfunktionen E1 der Käfigmoleküle miteinander verknüpfen oder die Flächenfunktionen A miteinander verknüpfen. Die Edukte mit K-Funktionen bilden grundsätzlich Kanten in den polyhedralen Käfigmolekülen.

E1 einfache oder annelierte überwiegend homocyclische hexagonal-aromatische Struktur mit zentralem Benzolkern, im einfachsten Fall ein einzelner Benzolkern mit 6 annelierten Substituenten. Das Symbol E1 steht als Abkürzung für Ecke; in den Käfigmolekülen sind die Eckfunktionen E1 im durch die 3 annelierten Kantenfunktionen K (Pyrazin), untereinander verknüpft.

A3 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A3 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₃)-Ortho-Cyclophane, Subphthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 3 annelierten Kantenfunktionen K, (Pyrazin) verknüpft ist. Wegen ihrer Dreifachkoordination ist die Fläche von drei Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Dreieck.

A4 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A4 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₄)-Ortho-Cyclophane, Phthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 4 annelierten Kantenfunktionen K, (Pyrazin) verknüpft ist. Wegen ihrer Vierfachkoordination ist die Fläche von vier Kanten begrenzt und steht für ein Quadrat.

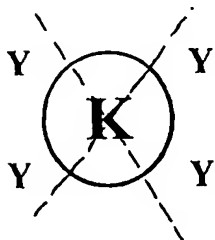
A5 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A5 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₅)-Ortho-Cyclophane, Superphthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 5 annelierten Kantenfunktionen K, (Pyrazin) verknüpft ist. Wegen ihrer Fünffachkoordination ist die Fläche von fünf Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Fünfeck.

XX a) an einer aromatischen C-C-Funktion gebundenes Aminfunktionenpaar (hydrochinoid gebundene Aminfunktionen)

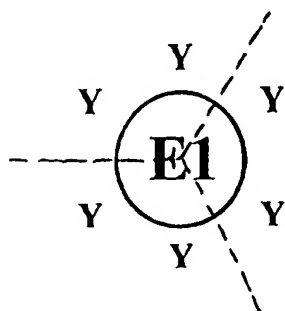
b) an einer C-C-Funktion chinoid gebundenes NH-Funktionenpaar (chinoid gebundene Iminofunktionen)

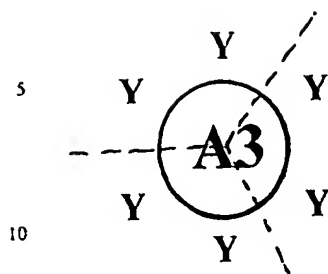
---- Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einem Funktionenpaar XX, die untereinander deckungsgleich sind.

Formel 3.3

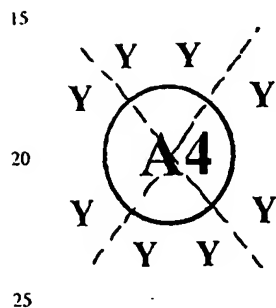


Formel 3.4

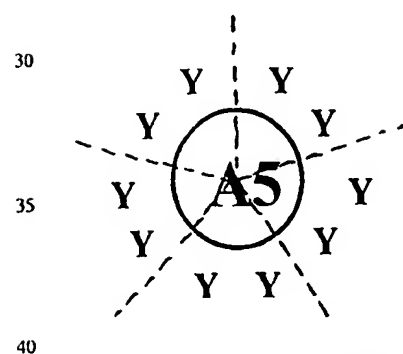




Formel 3.4.2



Formel 3.4.3



In der Formel 3.3 bis 3.4.3 haben die Symbole die folgende Bedeutung:

K Das Symbol K steht somit als Abkürzung für Kante, da in den polyedrischen Käfigmolekülen die Kantenfunktionen K die Eckfunktionen E1 der Käfigmoleküle miteinander verknüpfen oder die Flächenfunktionen A miteinander verknüpfen. Die Edukte mit K-Funktionen bilden grundsätzlich Kanten in den polyhedralen Käfigmolekülen.

E1 einfache oder annelierte überwiegend homocyclische hexagonal-aromatische Struktur mit zentralem Benzolkern, im einfachsten Fall ein einzelner Benzolkern mit 6 annelierten Substituenten. Das Symbol E1 steht als Abkürzung für Ecke; in den Käfigmolekülen sind die Eckfunktionen E1 im durch die 3 annelierten Kantenfunktionen K (Pyrazin), untereinander verknüpft.

A3 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A3 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₃)-Ortho-Cyclophane Subphthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 3 annelierten Kantenfunktionen K, (Pyrazin) verknüpft ist. Wegen ihrer Dreifachkoordination ist die Fläche von drei Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Dreieck.

A4 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A4 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₄)-Ortho-Cyclophane, Phthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 4 annelierten Kantenfunktionen K, (Pyrazin) verknüpft ist. Wegen ihrer Vierfachkoordination ist die Fläche von vier Kanten begrenzt und steht für ein Quadrat.

A5 überwiegend hexagonal-aromatische Struktur. Das Symbol A5 steht als Abkürzung für eine dreifach koordinierte Flächenfunktion (z. B. (1₅)-Ortho-Cyclophane, Superphthalocyanine) mit einer polygonalen Molekülfunktion mit größerer Eckenzahl als der des Hexagons, die mit den 5 annelierten Kantenfunktionen K, (Pyrazin) verknüpft ist. Wegen ihrer Fünffachkoordination ist die Fläche von fünf Kanten begrenzt und steht für ein gleichseitiges Fünfeck.

YY a) an einer aromatischen C-C-Funktion gebundenes Hydroxylfunktionenpaar (hydrochinoid gebundene Hydroxylfunktionen)

b) an einer C-C-Funktion gebundenes O-Funktionenpaar (chinoid gebundene Sauerstofffunktionen)

---- Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einem Funktionenpaar XX, die untereinander deckungsgleich sind.

1. Durch langsames Vermischen von stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.1 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) mit stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 (Y = chinoid geb. Sauerstoff) bei Temperaturen, unter denen Kondensation aromatisch gebundener Aminfunktionen mit chinoid gebundenen O-Funktionen eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.1 vorgelegt wird oder ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 vorgelegt wird. 5
2. Durch langsames Vermischen von stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) mit stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.3 (Y = chinoid geb. Sauerstoff) bei Temperaturen, unter denen Kondensation aromatisch gebundener Aminfunktionen mit chinoid gebundenen O-Funktionen eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 vorgelegt wird oder ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.3 vorgelegt wird. 10
3. Durch langsames Vermischen von stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.1 (X = chinoid geb. Imin) mit stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 (Y = hydrochinoid geb. Hydroxyl) bei Temperaturen, unter denen Kondensation aromatisch gebundener Aminfunktionen mit chinoid gebundenen O-Funktionen eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.1 vorgelegt wird oder ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 vorgelegt wird. 20
4. Durch langsames Vermischen von stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 (X = chinoid geb. Imin) mit stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.3 (Y = hydrochinoid geb. Hydroxyl) bei Temperaturen, unter denen Kondensation aromatisch gebundener Aminfunktionen mit chinoid gebundenen O-Funktionen eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.3 vorgelegt wird oder ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 vorgelegt wird. 25
5. Durch langsames Vermischen von stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.1 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) mit stark verdünnten Lösungen vorzugsweise eines Stoffes aus der Stoffklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 (Y = hydrochinoid geb. Hydroxyl) in der Gegenwart von Oxidationsmitteln bei Temperaturen, unter denen Kondensation von aromatisch gebundener Aminfunktionen mit chinoid gebundenen O-Funktionen eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt. Dabei ist es vorteilhaft, zu dem vorgelegten Lösungs-Gemisch das Oxidationsmittel langsam hinzuzugeben. 30
6. Durch langsames Vermischen von stark verdünnten Lösungen eines oder mehrerer Stoffe aus den Stoffklassen der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) mit stark verdünnten Lösungen eines oder mehrerer Stoffe aus den Stoffklassen der Formel 3.3 (Y = hydrochinoid geb. Hydroxyl) in der Gegenwart von Oxidationsmitteln bei Temperaturen, unter denen Kondensation von aromatisch gebundener Aminfunktion mit chinoid gebundenen O-Funktion eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt. Dabei ist es vorteilhaft, zu dem vorgelegten Lösungs-Gemisch das Oxidationsmittel langsam hinzuzugeben. 35
7. Durch langsames Vermischen einer stark verdünnten Lösung eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) mit einer stark verdünnten Lösung vorzugsweise eines Stoffes aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 (Y = chinoid geb. Sauerstoff) bei Temperaturen, unter denen Kondensation aromatisch gebundener Aminfunktionen mit chinoid gebundenen O-Funktionen eintritt, bilden sich die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen als Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt, sofern die Kernstruktur A der beiden eingesetzten Stoffe identisch ist. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) vorgelegt wird oder ob die Lösung mit einem Stoff aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 (Y = chinoid geb. Sauerstoff) vorgelegt wird. Unter der Voraussetzung identischer Eduktkernstruktur A kann durch Oxidation einer stark verdünnten Lösung von zwei Stoffen, von denen der eine aus der Verbindungsklasse der Formel 3.2, 3.2.1, 3.2.1.1 oder 3.2.2 (X = hydrochinoid gebundenes Amin) stammt und der andere aus der Verbindungsklasse der Formel 3.4, 3.4.1, 3.4.2 oder 3.4.3 (X = hydrochinoid gebundenes Hydroxyl) stammt, die gleiche sphärische Käfigverbindung gewonnen werden. 50

Von den in den 1. bis 7. genannten Verfahren sind diejenigen Verfahren die Bevorzugten, die unter Kondensation einer chinoid gebundenen O-Funktion mit einer aromatisch gebundenen Aminfunktion ablaufen, weil diese die beste Ausbeute bringen. 65

Die Reaktionen können im Temperaturintervall zwischen 20°C und 350°C durchgeführt werden. Vorzugsweise werden sie jedoch im Temperaturintervall von 75°C bis 300°C durchgeführt, da hier eine wesentlich bessere Ausbeute erhalten wird.

Damit die Reaktionsprodukte die Reaktionszwischenprodukte, bei denen es sich um schwerlösliche anioniert polycyclische Aromaten handelt, nicht während der Umsetzung in homogener Lösung bleiben, werden vorzugsweise solche Lösungssysteme für die Umsetzung gewählt, von denen sich mindestens eine Lösungsmittelkomponente unter überkritischen Bedingungen befindet, und zwar derart, daß die überkritische Gasphase in einem Dichtezustand vorliegt, der eher dem von Flüssigkeiten, als dem von Gasphasen nahekommt oder entspricht. Vorzugsweise werden aromatenhaltige Lösungsmittelsysteme eingesetzt.

Nach der Umsetzung können die Umsetzungsprodukte durch fraktionierte Entspannung und/oder fraktionierte Abkühlung des Reaktionsgemisches aus den erhaltenen Fraktionen abgeschieden werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, als Stoffe, vorzugsweise den Stoffklassen der Formeln 3.1 und 3.3, solche mit zusätzlichen aliphatischen Substituenten oder mit expandierten Substituenten zur Löslichkeitsverbesserung einzusetzen. Solche sind z. B. längere aliphatische Ketten und einfach oder mehrfach etherverbrückte Aliphaten. Beispiele dafür werden in den Formeln 3.10, 3.11, 3.12, 3.18, 3.21, 3.22 gegeben. Unter diesen Gegebenheiten ist es möglich, die gebildeten Umsetzungsprodukte auch in nichtüberkritischen Lösungen zu erhalten.

Als aromatische Komponenten der Eduktkomponenten K aus den Stoffklassen der Formel 3.1 und 3.3 kommen z. B. die in den Formeln 3.5 bis 3.13 gezeigten Bestandteile in Frage. Als aromatische Eduktkomponenten E1 aus den Stoffklassen der Formel 3.2 und 3.4 kommen z. B. die in den Formeln 3.14 bis 3.17 gezeigten Bestandteile in Frage. Als aromatische Eduktkomponenten A3 aus den Stoffklassen der Formel 3.2.1 und 3.4.1 kommen z. B. die in den Formeln 3.18 bis 3.19 gezeigten Bestandteile in Frage. Als aromatische Eduktkomponenten A4 aus den Stoffklassen der Formel 3.2.1.1 und 3.4.2 kommen z. B. die in den Formeln 3.20 und 3.21.1 gezeigten Bestandteile in Frage. Als aromatische Eduktkomponenten A5 aus der Stoffklasse der Formel 3.2.2 und 3.4.3 kommen z. B. die in der Formel 3.22 und 3.22.1 gezeigten Bestandteile in Frage.

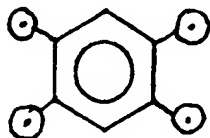
In der Formel 3.5 bis 3.22.1 haben die Symbole die folgende Bedeutung:

○ Eine Funktion X oder Y, wobei die Bedeutung von X und Y derjenigen in den Formeln 3.1 bis 3.4.2 entspricht.

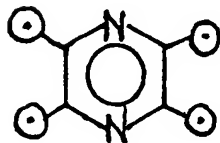
Die Edukte gemäß Formel 3.1 oder 3.3 sind zwar unentbehrliche Bausteine für die Kanten K der Käfigmoleküle; sie sind jedoch nicht für die Anzahl der in dem jeweiligen Käfigmolekül enthaltenen Funktionen E1, A3, A4 oder A5 von Bedeutung. Die Anzahl dieser Funktionen in dem synthetisierten Käfigmolekül ist abhängig von den verwendeten Edukten gemäß Eduktkombinationen der kantenbildenden Edukte gemäß Formeln 3.1 bzw. 3.3 mit den Ecken E1 bildenden Edukten gemäß Formeln 3.4 bzw. 3.2, mit den dreifach koordinierte Flächen A3 bildenden Edukten gemäß Formeln 3.4.1 bzw. 3.2.1, mit den vierfach koordinierte Flächen A4 bildenden Edukten gemäß Formeln 3.4.2 bzw. 3.2.1.1, mit den fünffach koordinierte Flächen A5 bildenden Edukten gemäß Formeln 3.4.3 bzw. 3.2.2.

Prinzipiell lassen sich mit diesen Eduktkombinationen nahezu alle möglichen Käfigmoleküle herstellen enthaltend ausschließlich geradzahlige Polygone im Polyeder (z. B. Viereck, Sechseck, Achteck), ausschließlich ungeradzahlige Polygone im Polyeder (z. B. Dreieck, Fünfeck, Siebeneck) oder gerad- und ungeradzahlige Polygone im Polyeder.

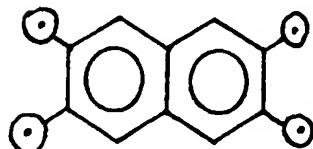
Formel 3.5

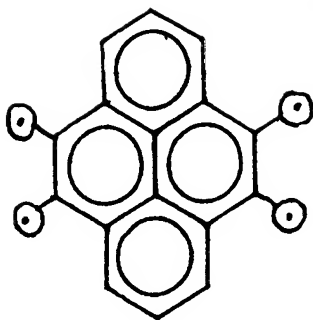


Formel 3.5.1



Formel 3.6

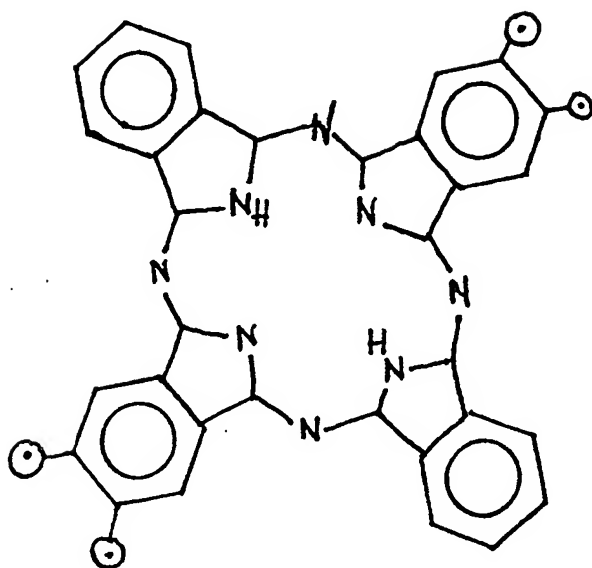




5

10

Formel 3.8



15

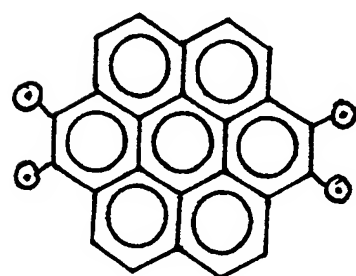
20

25

30

35

Formel 3.9

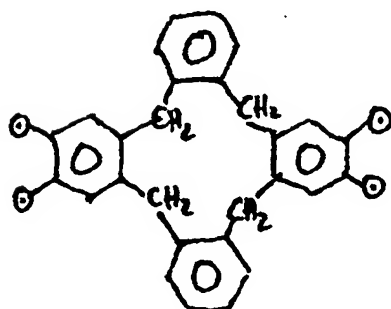


40

45

50

Formel 3.10



55

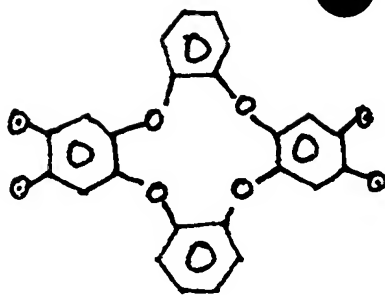
60

65

Formel 3.10.1

5

10

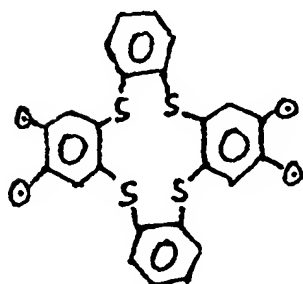


15

Formel 3.10.2

20

25

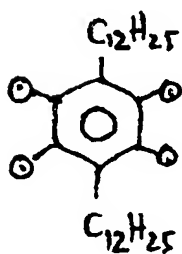


30

Formel 3.11

35

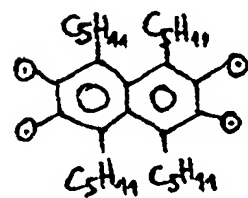
40



Formel 3.12

45

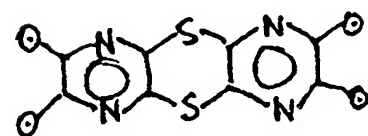
50



Formel 3.12.1

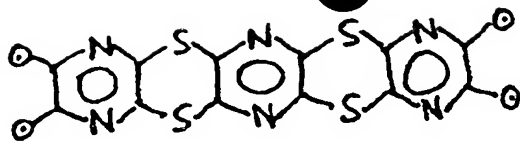
55

60



65

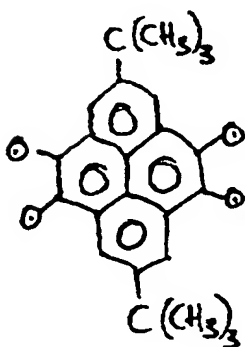
Formel 3.12.2



5

Formel 3.12.3

10

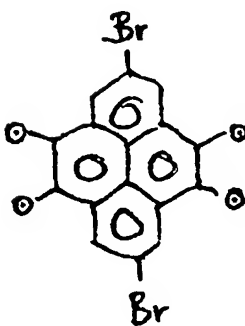


15

20

Formel 3.13

25

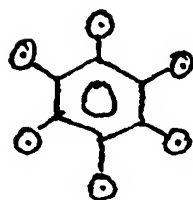


30

35

Formel 3.14

40

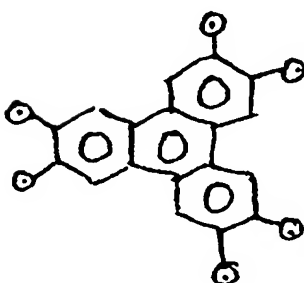


45

50

Formel 3.15

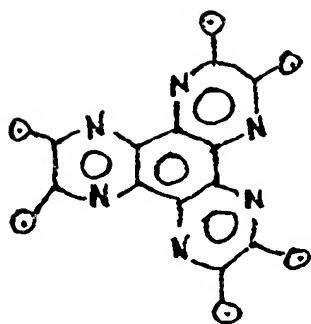
55



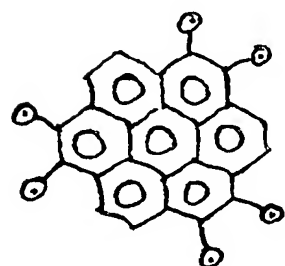
60

65

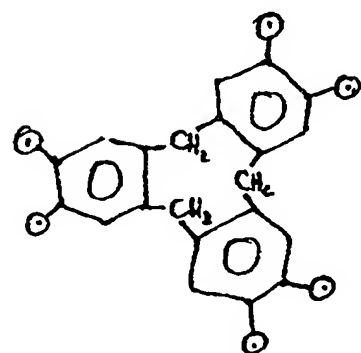
Formel 3.16



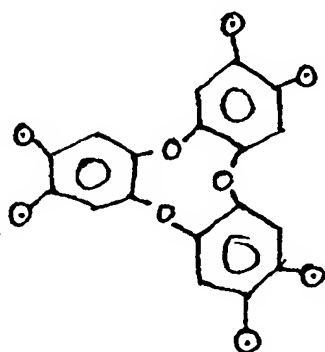
Formel 3.17

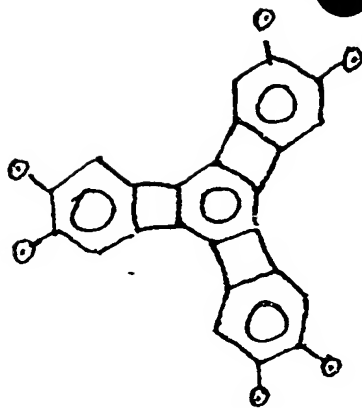


Formel 3.18

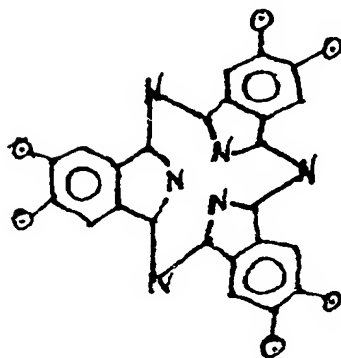


Formel 3.18.1

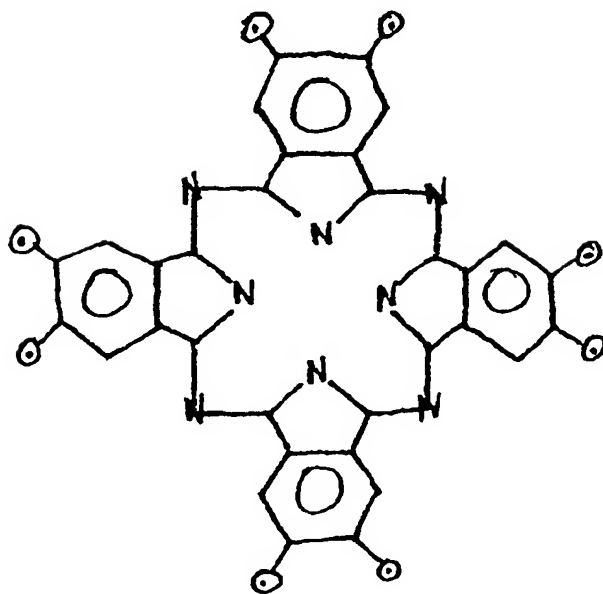




Formel 3.19



Formel 3.20



Formel 3.21

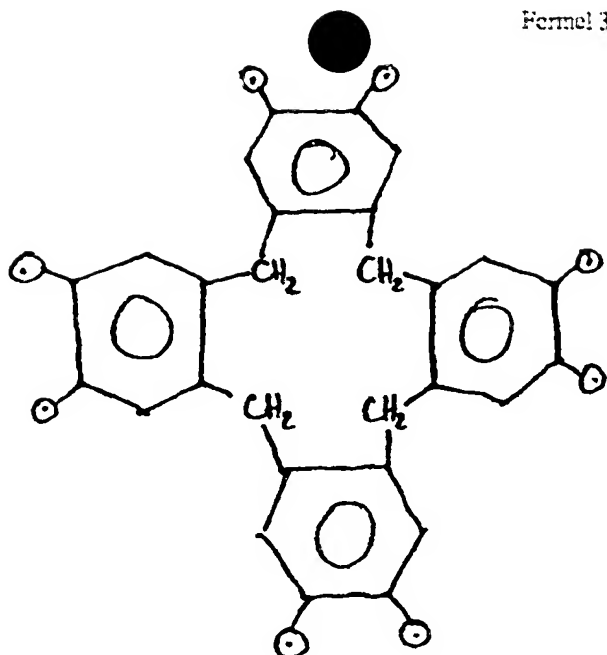
5

10

15

20

25

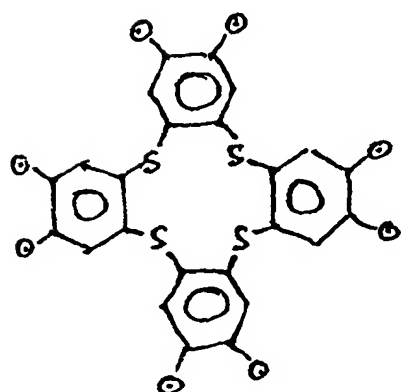


Formel 3.21.1

30

35

40



Formel 3.22

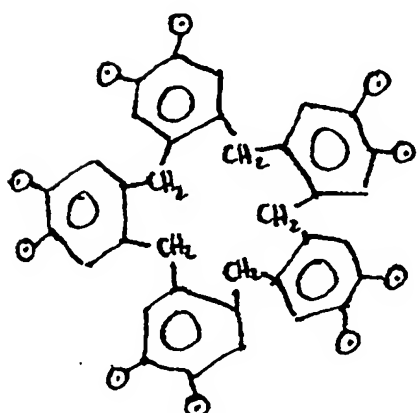
45

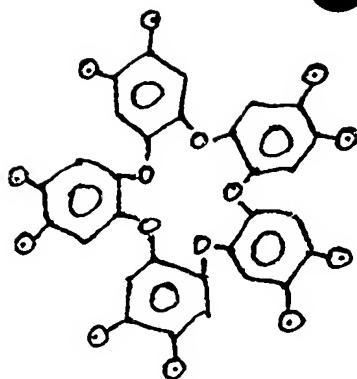
50

55

60

65





Es ist aber neben den in den Beispielen 1 bis 6 erwähnten Eduktkombinationen ohne Weiteres möglich, ausschließlich tri- und mehrfunktionale ecken- und flächenbildende Edukte miteinander zu Käfigmolekülen umzusetzen, anstelle der bisher aufgeführten Edukt-Kombinationen zur Umsetzung difunktionaler Edukte mit trifunktionalen Edukten, wie in dem Beispiel 7 gezeigt wird. Die damit erzeugten Käfigmoleküle sind im Fall der trifunktionalen Edukte allerdings auf solche Polyeder beschränkt die ausschließlich geradzahlige Polygone (z. B. Tetragon, Hexagon, Oktagon) enthalten.

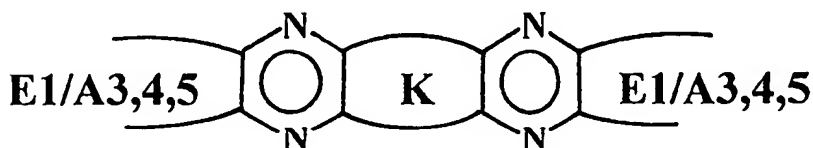
Es können daher eine Reihe von Käfigmolekülen synthetisiert werden, deren Käfigdurchmesser nahezu "maßgeschneidert" ausgewählt werden kann. Das ist von großer Bedeutung, wenn die erfindungsgemäßen Käfigmoleküle als Komponenten für nanotechnologische Systeme eingesetzt werden sollen.

Durch die in der Käfigperipherie vorhandenen und unterschiedlich groß wählbaren Fenster ist es möglich, die Käfigmoleküle als Container zu benutzen. Weil die Fenster eine Dekoration aus Stickstoff in heteroaromatischer Bindungsform tragen, ist es möglich, in den Fenstern als reversible "Verschluß"-Komponenten z. B. Schwermetalle zu komplexieren.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Käfigmoleküle liegt in ihrer leichten Synthese, die wesentlich einfacher und damit auch wirtschaftlicher ist, als diejenige von vergleichbaren organisch-chemisch synthetisierten Käfigmolekülen. Ähnliche organische Käfigmoleküle werden z. B. in der DOS P41 14 536.4 vom 3.5.1991 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie den Stickstoff in der Form von zweifach annelierten Pyrazinfunktionen und/oder deren reduzierten und/oder ggf. substituierten Hydropyrazin homologen enthalten. Und zwar enthält jede "Kante" K im erfindungsgemäßen Käfigmolekül eine oder zwei annelierte Pyrazinfunktionen oder deren reduzierte Homologen als Verbindungselemente zu den "Ecken"- oder "Flächen"-Funktionen E1 oder A, wie in der Formel 3.23 gezeigt wird, wobei Formel 3.23 beispielhaft zwei Pyrazinfunktionen als Kantenbestandteil zeigt. In der Formel 3.23 hat das Symbol K die Bedeutung einer Kantenfunktion und das Symbol E1/A3, 4, 5 die Bedeutung einer Ecken- oder Flächenfunktion, wobei die beiden Pyrazinelemente jeweils eine Kantenfunktion K mit zwei Ecken- oder Flächenfunktionen E1/A3, 4, 5 verknüpfen.

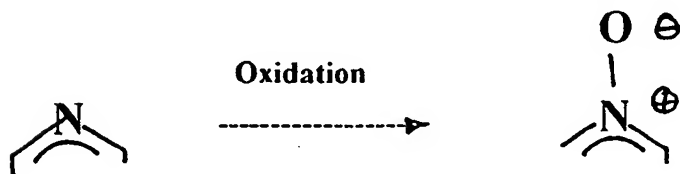
Formel 3.23

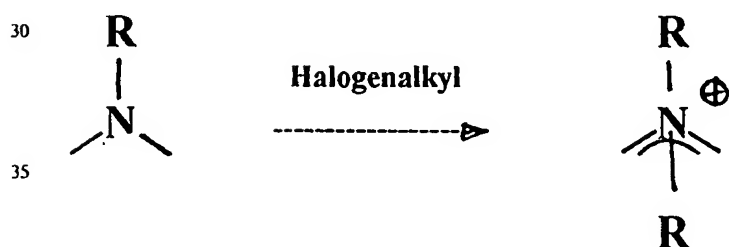
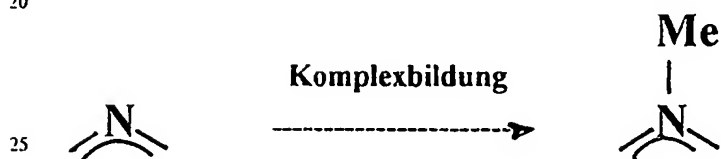
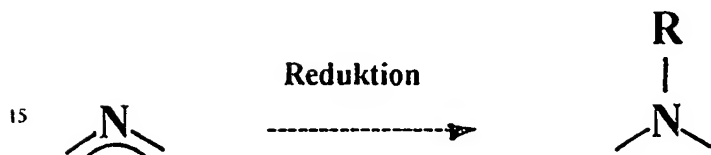
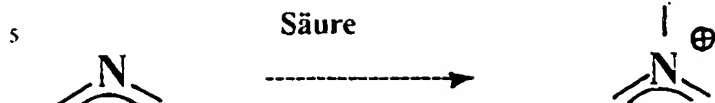


Unabhängig von den jeweils zwei annelierte Pyrazinfunktionen enthaltenden Kantenfunktionen K können auch die Funktionen E1/A3, 4, 5 annelierte Pyrazinfunktionen enthalten, wie im Beispiel der Formeln 3.5.1, 3.13.1, 3.13.2 und 3.16 gezeigt wird.

Durch entsprechende an und für sich bekannte Maßnahmen an den Pyrazin-Stickstoff-Funktionen der Käfigmoleküle wie z. B. Oxidation oder Reduktion oder die Umsetzung der reduzierten Funktion mit Halogenalkylen oder Säuren oder die Umsetzung mit komplexierenden Metallen können die zunächst zweifach koordinierten Stickstofffunktionen in dreifach oder vierfach koordinierte Stickstofffunktionen umgesetzt werden, wie es beispielhaft in den Formeln 3.24 bis 3.29 gezeigt wird.

Formel 3.24





4. Benzolfunktionen E1 als alleinige Bestandteile von Käfig-Eckfunktionen

In den Käfigvarianten 1 bis 3 sind die Benzolfunktionen E1 lediglich im Gemisch mit heterocyclischen Eckbestandteilen E vorgekommen. Es ist aber ohne Weiteres möglich, die Eckfunktionen ausschließlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Benzolfunktionen herzustellen, wie mit den Käfigvarianten 4 gezeigt wird.

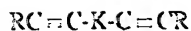
Und zwar ist ohne Weiteres durch Trimerisierung von sym. mehrfach ethylsubstituierten Aromaten möglich.

Diese erfindungsgemäßen kohlenstoffhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie Kohlenstoff in der Form von Benzolfunktionen enthalten. In diesen gleichseitig polygonalen polyedrischen Käfigverbindungen besetzen die Benzolfunktionen mindestens die Hälfte, den überwiegenden Teil oder alle Ecken. Sie werden hier mit dem Kürzel E1 (Ecke) bezeichnet. Die Funktionen K gemäß Formel 4.0 werden deshalb als K (Kante) bezeichnet, da der darin enthaltene Bestandteil K jeweils die Kanten in den damit gebildeten polyedrischen Käfigverbindungen erzeugt. Das ist immer dann der Fall, wenn zur Herstellung der Käfigverbindungen Edukte gemäß Formel 4.0 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahrensvariante erweist sich als besonders geeignet für die Erzeugung von

Benzolfunktionen als Bestandteil von Käfig-Eckfunktionen E1.

Durch Oligomerisation von Stoffen aus der Verbindungsklasse der Formel 4.0 in verdünnter Lösung zu Benzolfunktionen lassen sich die erfindungsgemäßen benzolringhaltigen organischen Käfigverbindungen synthetisieren. Die jeweiligen Eduktfragmente K werden dabei in den Käfigmolekülen zu Kantenfunktionen K.



Das Symbol K steht somit als Abkürzung für Kante, da in den polyedrischen Käfigmolekülen die Kantenfunktionen K im topographischen Verständnis die durch Benzol-Moleküle gebildeten Eckfunktionen E1 der Käfigmoleküle miteinander verknüpfen. Diese enthalten den überwiegenden Teil der in den Edukten enthaltenen Molekularstruktur. R bedeutet einen Substituenten, z. B. H, Si(CH₃)₃, CH₃, CH₂-O-CH₃.

In der Formel 4.0 haben die Symbole darüber hinaus die folgende Bedeutung:

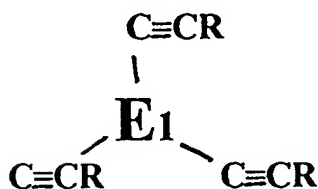
K bedeutet einfache oder annelierte aromatische Struktur, im einfachsten Fall einen Benzolkern. Die aromatische Struktur kann neben den gezeigten Ethinfunktionen weitere Substituenten enthalten. Hiervon eine Ausnahme bilden die Edukte aus der Gruppe der Butadiin-Derivate. K bedeutet hier lediglich die Bindung zwischen den beiden Ethinfunktionen.

Die unterbrochene Linie ---- ist eine Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einer Ethinfunktion, die untereinander deckungsgleich sind.

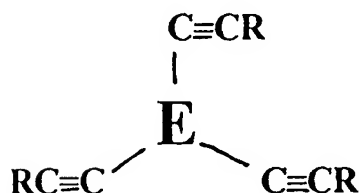
Beispiele für Edukte gemäß der Formel 4.0 werden in den Formeln 1.8 bis 1.12 sowie 1.13 gegeben, wobei hier das dort verwendete Symbol \odot die Bedeutung einer Ethin-Funktion hat.

Zu den erfindungsgemäßen Käfigverbindungen gehören jedoch auch diejenigen, die aus den Edukten gemäß Formeln 4.1 bis 4.5 synthetisiert werden.

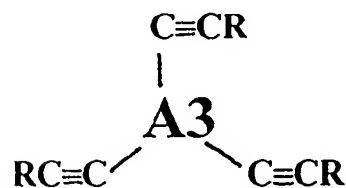
Formel 4.1



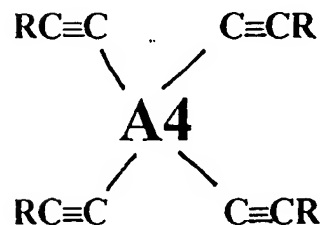
Formel 4.2

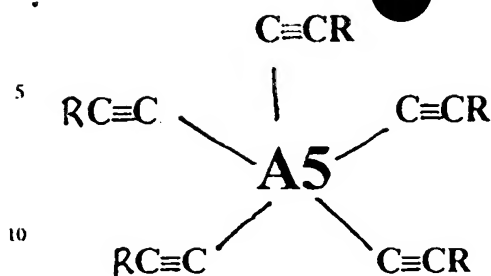


Formel 4.3



Formel 4.4





In diesen Fällen können Benzolfunktionen E1 die Ecken im gebildeten polygonalen Käfigmolekül bilden aber auch die Komponenten bzw. Funktionen E. Sofern die Edukte gemäß Formeln 4.2, selbst Cyanurfunktionen enthalten, können auch in den aus ihnen gebildeten Käfigmolekülen Ecken mit Triazinfunktionen E besetzt sein.

Symmetrisch mit reaktiven Alkinen besetzte Flächenfunktionen, darunter sind solche zu verstehen, die keinen zentralen Benzol- oder Triazinkern enthalten, werden hier gemäß Formel 4.3 bis 4.5 mit A3, A4 und A5 bezeichnet. Beispiele für A3-Funktionen sind die Formeln 1.17 und 1.20, ein Beispiel für eine A4-Funktion sind die Formeln 1.12.1 und 1.12.2; Beispiele für eine A5-Funktion sind die Formeln 1.12.3 und 1.12.4.

Durch Oligomerisation von Stoffen aus der Verbindungsklasse der Formel 4.0 bis 4.5 in verdünnter Lösung zu Benzolfunktionen lassen sich die erfindungsgemäßen organischen Käfigverbindungen synthetisieren.

In der Formel 4.1 bis 4.5 haben die Symbole darüber hinaus die folgende Bedeutung:

E1 bzw E bedeutet einfache oder annelierte aromatische Struktur, im einfachsten Fall Benzolring (E1) bzw. Triazinring (E). Die aromatische Struktur kann neben den gezeigten Ethinfunktionen weitere Substituenten enthalten.

A3 bedeutet einfache oder annelierte flächig ausgedehnte aromatische Struktur, zum Beispiel einen meta-Cyclophanring. Die aromatische Struktur kann neben den 3 gezeigten Ethinfunktionen weitere Substituenten enthalten.

A4 bedeutet einfache oder annelierte flächig ausgedehnte aromatische Struktur, zum Beispiel ein Porphyrinring, ein expandierter Porphyrinring, ein meta-Cyclophanring. Die aromatische Struktur kann neben den 4 gezeigten Ethinfunktionen weitere Substituenten enthalten.

A5 bedeutet einfache oder annelierte flächig ausgedehnte aromatische Struktur, zum Beispiel ein meta-Cyclophanring. Die aromatische Struktur kann neben den 5 gezeigten Ethinfunktionen weitere Substituenten enthalten.

Die unterbrochene Linie ---- ist eine Umgrenzung derjenigen Molekülteile mit jeweils einer Ethinfunktion die untereinander deckungsgleich sind.

R bedeutet einen Substituenten, z. B. · H, · Si(CH₃)₃, · CH₃, · CH₂-O-CH₃.

Alle erfindungsgemäßen polyhedralen Käfigmoleküle sind auf solche Polyeder beschränkt deren Ecken von nicht mehr als drei Seiten begrenzt sind, da alle Ecken E und E1 dreifach koordiniert sind.

Beispiele für Edukte gemäß der Formeln 4.1 bis 4.5 werden in den Formeln 1.14 bis 1.20 sowie 1.12.1 bis 1.12.4 gegeben, wobei das dort verwendete Symbol \odot die Bedeutung einer Ethin-Funktion hat.

Die Käfigverbindungen, die mit den Verbindungsklassen gemäß Formel 4.0 synthetisiert werden können, zeichnen sich dadurch aus, daß die gleichseitig polygonal-polyhedralen Käfige ausschließlich geradzahlige Polygone, z. B. Achteck, Sechseck, Quadrat, entsprechend den Beispielen gemäß Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4 oder ausschließlich ungeradzahlige Polygone, z. B. Dreieck, Fünfeck, Siebeneck, entsprechend den Beispielen gemäß Formeln 1.6, 1.7, und 1.7.5 oder geradzahlige und ungeradzahlige Polygone im Gemisch enthalten können entsprechend den Beispielen gemäß Formeln 1.7.1, 1.7.2 und 1.7.3.

Mit Polygonen werden hier nicht diejenigen Strukturen bezeichnet, die die Komponenten E, E1 oder K in sich tragen, nämlich Hexagone des Triazin- und/oder Benzolrings, sondern diejenigen idealisierten Strukturen, die sich im Netzwerk zwischen den Komponenten ergeben wie in den Beispielen der Formeln 1.4 bis 1.6 gezeigt wird. Die Funktionen K und F als Bestandteile der Kanten werden hier nicht dargestellt sondern sind in den Verbindungslinien der Formeln 1.4 bis 1.7.5 enthalten.

Diejenigen Käfige, die mit Verbindungsklassen gemäß Formeln 4.1 bis 4.4 synthetisiert werden können, zeichnen sich dadurch aus, daß die gleichseitig polyhedralen polygonalen Käfige vorzugsweise geradzahlige Polygone enthalten entsprechend den Beispielen gemäß Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4. In den Verbindungsklassen gemäß den Formeln 4.1 bis 4.2 können neben den Eck-Funktionen E auch Eckfunktionen E1 vorkommen. In den beispielhaft genannten Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4 sind jedoch der Übersichtlichkeit zuliebe ausschließlich die Funktionen E genannt. Maximal jede zweite der Funktionen E in den Formeln 1.4, 1.5 und 1.7.4 kann durch eine Funktion E1 ersetzt sein.

Beispiele zur Darstellung der Käfigverbindungen mit Benzolfunktionen

Zur Darstellung der ethin-substituierten Edukte eignen sich bewährte Synthesemethoden, wie sie beispielsweise von F. Diederich zur Herstellung ethinsubstituierter Aromaten angewendet wurden (Angewandte Chemie, Jahrgang 1995, Seiten 1722 bis 1725):

Danach können die Bromfunktionen in den betreffenden bromsubstituierten Aromaten durch Umsetzen mit dem Acetylen-derivat Me₃SiC≡CSiMe₃ unter Debromierung ohne Weiteres zu den Di- bis pentaethinylierten Aromaten umgesetzt werden. Die Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen von den Ethinylsubstituenten gelingt mit Kaliumcarbonat in Methanol/Tetrahydrofuran.

Symmetrische di-ethin-substituierte Edukte gemäß Formel 30 können auch durch Addition von Acetylen an Chinone mit anschließender Reduktion gewonnen werden. Eine Zusammenfassung dieser Methoden findet sich in W. Foerst: "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", Band IV, Seiten 88 bis 125, Verlag Chemie, 1966.

Die nunmehr notwendige Trimerisation der Ethinfunktionen in den ethin-substituierten Edukten in stark verdünnter Lösung zu den erfindungsgemäßen Käfigen gelingt ebenfalls unter Einsatz bekannter Trimerisierungsmethoden wie sie z. B. schon von Reppe (s. Hauptmann in "Organische Chemie", Seite 262, 1. Auflage 1983, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie/Verlag Harri Deutsch) angewendet wurden:

Danach trimerisieren die Alkylgruppen in homogener Katalysatorlösung bereits bei 60 bis 70°C, wenn als Katalysator Tricarbonyl(triphenylphosphin)nickel(O) angewendet wird. Diese Reaktion ist jedoch weder auf Nickel, noch auf die genannten Liganden beschränkt. Sie gelingt z. B. auch mit Cobaltsalzen und cobaltorganischen Verbindungen. Auch Rosenthal und Schulz beschreiben die schwermetallkatalysierte Alkintrimerisation (Journal für praktische Chemie, Band 328, Heft 3, 1986, Seiten 3335-341), die ohne Weiteres im Temperaturintervall zwischen Zimmertemperatur und 70°C mit sehr hoher Ausbeute abläuft.

Eine elegante Methode der Trimerisation der Ethinfunktionen in den ethin-substituierten Edukten in stark verdünnter Lösung zu den erfindungsgemäßen Käfigen besteht aber auch darin, die Lösungen einer Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen auszusetzen. Vorzugsweise eignet sich hierzu die Strahlung im sichtbaren bis ultravioletten Spektrum des Lichtes. Es genügt zum Beispiel, die Edukt-Lösungen in durchsichtigen Reaktionsgefäßen dem Sonnenlicht auszusetzen.

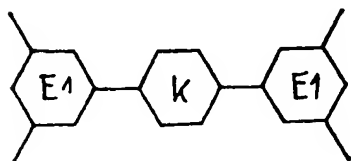
Die Reaktionsprodukte aus dem erfindungsgemäßen Verfahren können Käfigmoleküle enthalten, deren Käfigdurchmesser sehr stark variieren kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen und der jeweils gewählten Eduktkomponente. Durch die Wahl überkritischer Reaktionsbedingungen lassen sich die Käfigmoleküle während der Abkühl- und Entspannungsphase des Reaktionsgemisches größenfraktioniert aus dem Reaktionsgemisch abscheiden.

Durch die in der Käfigperipherie vorhandenen Fenster unterschiedlich gestaltbarer Größe ist es möglich, die Käfigmoleküle als Container zu benutzen. Die Ausdehnung dieser Fenster ergibt sich aus dem Abstand der Funktionen E und/oder E1, der ja durch die Wahl der Komponenten K bzw. F vergrößert werden kann. Durch die Möglichkeit, z. B. mit Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten dekorierte Komponenten K auszuwählen, ist die Möglichkeit der Fenster-Verschlußmöglichkeiten wesentlich vielfältiger, indem an diesen Komponenten z. B. Schwermetalle als Käfigverschlußkomponenten komplexiert werden können.

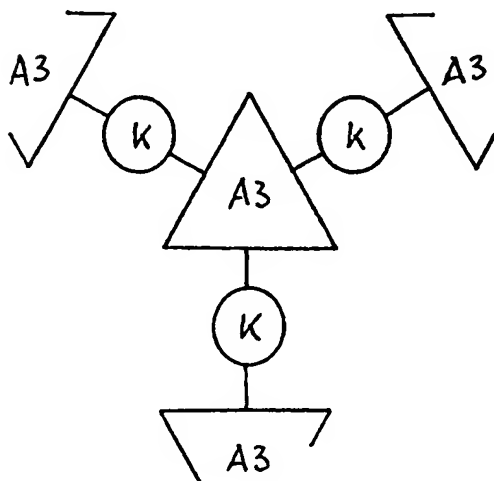
Z. B. durch eine oder mehrere der Umsetzungen Sulfonierung, Oxidation, Verseifung und Reduktion an den bereits hergestellten Käfigmolekülen ist es aber auch ohne Weiteres möglich Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten an den Komponenten K, z. B. zu diesem Zweck, zu installieren.

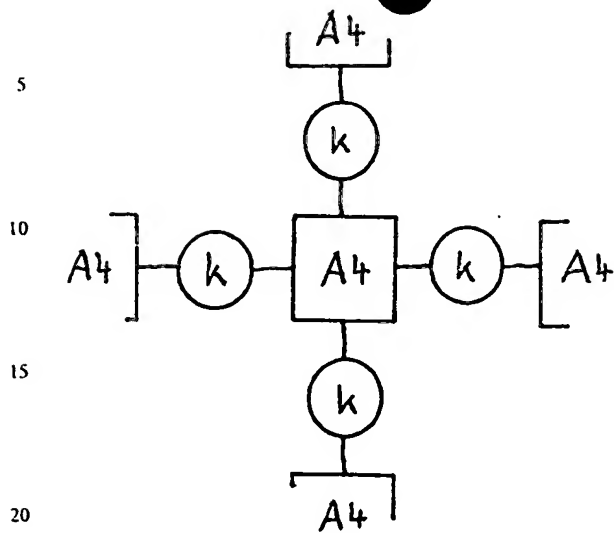
Die erfindungsgemäßen kohlenstoffhaltigen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie Kohlenstoff in der Form von Benzolfunktionen enthalten, weil jede Ecke der polyedrischen Käfigmoleküle aus einer Benzolfunktionen bestehen kann, wie es beispielhaft in der Formel 4.35 gezeigt wird, die die Bindungsstruktur der Kante K als Verbindungselement zwischen den Benzol-Eckfunktionen E1 zeigt und Formel 4.36, die beispielhaft die Verbindung zwischen zwei Funktionen E1 zeigt. In der Formel 4.35 ist die Kante ein Benzolring, in der Formel 4.36 besteht sie lediglich aus der Bindung zwischen den Funktionen E1.

Formel 4.35

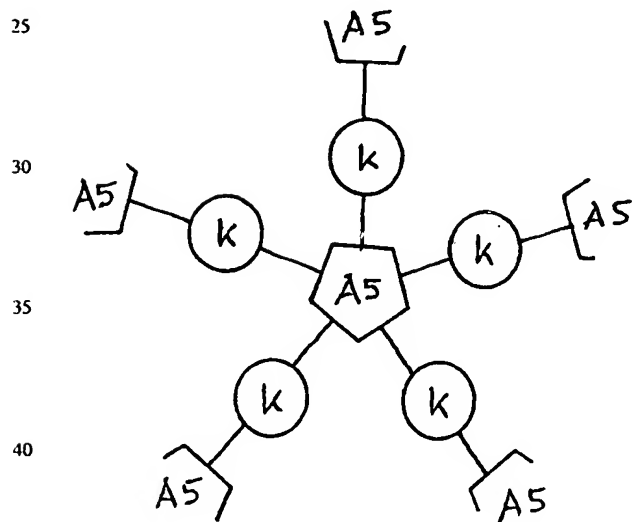


Formel 4.37.1

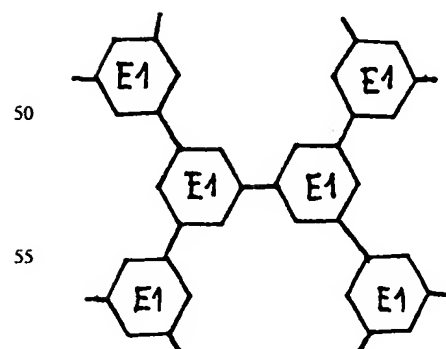




Formel 4.37.3



Formel 4.36



60 Die Maschen der Molekularkäfige können aus tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta und oktagonalem Netzwerk bestehen, wobei die Ecken- und Kantenfunktionen gemäß den Beispielen der Formeln 4.37.1, 4.37.2 und 4.37.3 miteinander verbunden sind.

5) Thio- und Selenfunktionen K sowie Benzolfunktionen E1 als Bestandteil von Käfig-Kanten- und Käfig-Eckfunktionen

Die erfindungsgemäßen Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie mindestens eines der Chalkogene Schwefel und/oder Selen als Brückenglied einer Käfigkante K zwischen in zwei Eckfunktionen E1 oder zwei Flächen-

funktionen A enthalten.

• Folgende Eduktkomponenten werden dazu eingesetzt werden:

Formel 5.0

Y

5

Formel 5.1



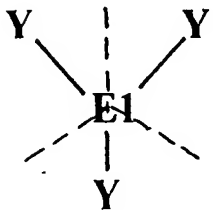
10

Formel 5.2



15

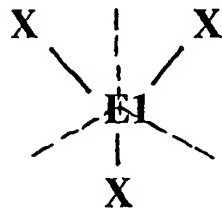
Formel 5.3



25

30

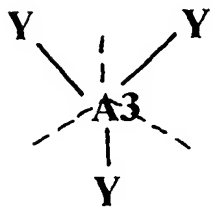
Formel 5.4



35

40

Formel 5.5

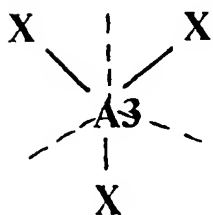


45

50

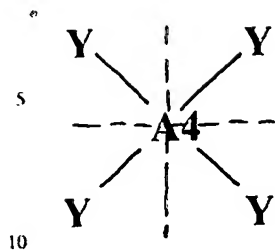
55

Formel 5.6

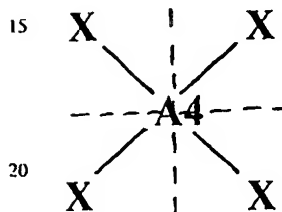


60

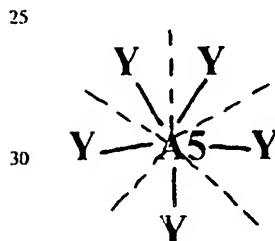
65



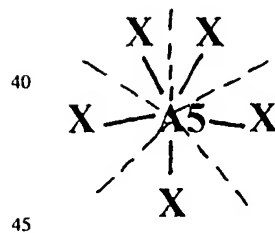
Formel 5.8



Formel 5.9



Formel 5.10



In den Formeln 5.1 bis 5.10 bedeutet
Y Chalkogen in der Form von SH, SeH, oder den korrespondierenden Alkali- und/oder Erdalkalichalkogeniden bei allen
Formeln 5.1 bis 5.10. in der Formel 5.0 bedeutet Y H₂S oder H₂Se oder die korrespondierenden Alkali- und/oder Erdal-
kalichalkogenide

X Halogen

K aliphatische Funktionen oder aromatische Hexacyclen-, Porphin-, expandierte Porphin- oder Meta-Cyclophanfunktion
E1 aromatische Hexacyclen-, Porphin-, expandierte Porphin- oder Meta-Cyclophanfunktion, substituierter aliphatischer
Kohlenstoff- oder Stickstoff

A3 Sub-Porphin-, oder Meta-Cyclophanfunktion

A4 Porphin-, expandierte Porphin- oder Meta-Cyclophanfunktion

A5 Meta-Cyclophanfunktion

---- Umgrenzung derjenigen Molekülteile eines Moleküls, die untereinander deckungsgleich sind.

In dieser Verfahrensvariante zur Herstellung von Käfigverbindungen entstehen aus den Eduktkomponenten K und Y
Kantenbestandteile in den entstehenden Käfigen. Aus den Eduktkomponenten E1 entstehen Eckfunktionen und aus den
Komponenten A werden Flächenfunktionen.

Dazu werden die Eduktkomponenten mit den Funktionen X mit Eduktkomponenten mit den Funktionen Y zur Umset-
zung gebracht. Eduktkomponenten mit der Funktion K oder Y in der Formel 5.0 benötigen jeweils einen Reaktionspart-
ner mit einer Funktion E1 oder A; die übrigen Eduktkomponenten können mit Edukten mit der Komponente Y, K, E1
oder A zur Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Käfigverbindungen zur Reaktion gebracht werden.

Die Umsetzungen werden unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wie unter der Variante 2 beschrieben.
Auch hier ist die Anwendung überkritischer Lösungsmittelphasen und hochverdünnter Reaktionspartner besonders be-
vorzugt.

In den Formeln 1.8 bis 1.20 werden verschiedene Eduktbeispiele gegeben, die zu den erfindungsgemäßen Käfigen um-

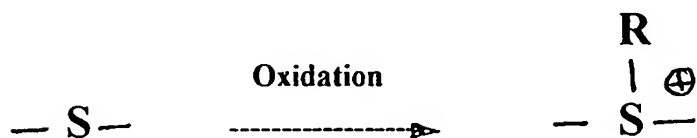
gesetzt werden können.

Darin bedeuten die Funktionen entweder Komponenten Y oder X. Die Formelbeispiele 1.8 bis 1.12 und 1.13 sind Beispiele für die Komponenten der Formeln 5.1 und 5.2. Die Formelbeispiele 1.14 bis 1.20 sind Beispiele für die Komponenten der Formeln 5.3 und 5.4. Die Formelbeispiele 1.12.1 und 1.12.2 sind Beispiele für die Komponenten aus Formel 5.7 und 5.8. Die Formelbeispiele 1.12.3 und 1.12.4 sind Beispiele für die Komponenten aus Formel 5.9 und 5.10. Die hier nicht gezeigten Beispiele für aliphatische Komponenten K sind vorzugsweise die Funktionen CH_2 und C_2H_4 .

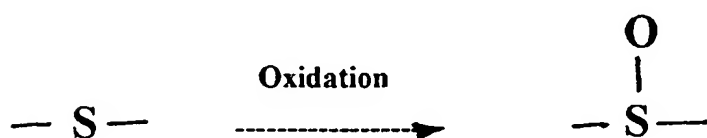
Die bei den Umsetzungen entstehenden Käfigmoleküle lassen sich vorzugsweise an den aromatischen Funktionen mit bekannten Verfahren funktionalisieren, um ihre Eigenschaften für die gewünschten Anwendungszwecke zu optimieren.

Durch entsprechende an und für sich bekannte Maßnahmen an den Chalkogenfunktionen wie z. B. Oxidation oder Komplexbildung können die zweifach koordinierten Chalkogenfunktionen zu drei- oder vierfach oder sogar sechsfach koordinierten Chalkogenfunktionen umgesetzt werden, wie beispielhaft in den Formeln 5.11 bis 5.15 gezeigt wird.

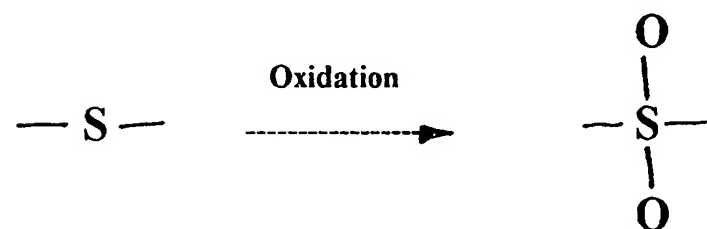
Formel 5.11



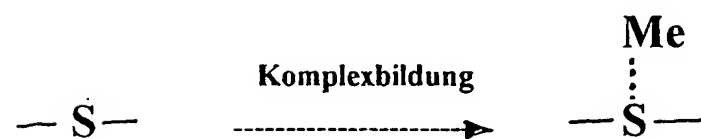
Formel 5.12



Formel 5.13



Formel 5.14



Auch diese erfindungsgemäßen Käfigmoleküle eignen sich als molekulare Container, mittels derer Chemikalien fest eingeschlossen werden können und zu gegebener Zeit am gewünschten Ort freigesetzt werden können.

Zusammenfassend und ergänzend läßt sich die Erfindung wie folgt beschreiben:

Es werden polyhedrale Käfigmoleküle hergestellt, die dadurch gekennzeichnet sind: daß sie durch die Synthese von

- Sechsringen als Netzwerkknoten der polyhedralen Käfigmoleküle oder von
- Sechsringen als Verbindungsglieder von Netzwerkknoten der polyhedralen Käfigmoleküle oder von
- chalkogenhaltigen Brückengliedern zwischen Sechsringen als Netzwerkknoten der polyhedralen Käfigmoleküle

hergestellt wurden,

daß die synthetisierten Sechsringe oder Brückenglieder eines oder mehrere der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Selen enthalten;

daß die synthetisierten Sechsringe mindestens aus einem der substituierten und/oder annelierten Sechsringcyclen Benzol, 1,3,5-Triazin, Pyrazin, 1,4-Dithiin und 1,4-Diselenin bestehen;

daß sie mindestens eine oder mehrere der cyclischen substituierten und/oder annelierten Funktionen Benzol, 1,3,5-Triazin, Pyrazin, Thianthren, Selenanthren, (1₃)-Ortho-Cyclophan, (1₄)-Ortho-Cyclophan, (1₅)-Ortho-Cyclophan, (0₁)-Or-

- tho-Cyclophan, (0₃)-Ortho-Cyclophan, (0₃)-Ortho-Cyclophan, (1₃)-Meta-Cyclophan, (1₃)-Meta-Cyclophan, (1₅)-Meta-Cyclophan, (0₃)-Meta-Cyclophan, (1₃)-Meta-Cyclophan, (0₃)-Meta-Cyclophan, Tri-, Tetra- und Pentapyrrolycyclen, expandierte Tetrapyrrolycyclen enthalten;
- daß sie eine oder mehrere der Funktionen 3-fach koordinierten Kohlenstoff, 4-fach koordinierten Kohlenstoff, 2-fach koordinierten Stickstoff, 3-fach koordinierten Stickstoff, 4-fach koordinierten Stickstoff, 2-fach koordinierten Schwefel, 3-fach koordinierten Schwefel, 4-fach koordinierten Schwefel, 2-fach koordiniertes Selen, 3-fach koordiniertes Selen, 4-fach koordiniertes Selen enthält;
- daß sie überwiegend aromatisch sind;
- daß die Öffnungen durch Behandlung mit Säure verschlossen werden;
- daß die Öffnungen durch Behandlung mit Metallverbindungen verschlossen werden;
- daß die Öffnungen durch Behandlung mit solchen Metallverbindungen verschlossen sind, die mit Phenanthrolin Chelate bilden;
- daß sie an der Molekülfunktion K, E, E1 oder A Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten enthalten;
- daß die Edukte zu ihrer Synthese an der Molekülfunktion K, E, E1 oder A Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten enthalten,
- daß die Käfigmoleküle an den Funktionen K, E, E1 oder A durch eine oder mehrere der Umsetzungen Sulfonierung, Oxidation, Verseifung und Reduktion Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten enthalten,
- daß die mit Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten dekorierten Käfigmoleküle mit Metallen oder Metallverbindungen als Käfigmolekülverschluß-Reaktionsmittel umgesetzt werden,
- daß sie durch Umsetzung von einem oder mehreren symmetrischen Eduktmolekülen aus einer oder mehrerer der Klassen
- a) mit überwiegend an aromatische oder ungesättigte Funktionen als jeweils mehrfach geradzahlig an Substituenten symmetrisch gebundenen Nitrilen, Ethynilen, Halogeniden, Hydroxylen,
 - b) mit überwiegend in chinoider Funktion als jeweils mehrfach geradzahlig an Substituenten symmetrisch gebundenen Ketonsauerstoffe und Imidstickstoffe,
 - c) mit reaktiven symmetrischen Derivaten des Triazins, Benzols, substituierter und/oder annellierter Benzole,
 - d) mit an aromatische oder aliphatische Funktionen oder Wasserstoff oder Alkalien oder Erdalkalien gebundenen Schwefel, Selen, oder Halogen
- gewonnen werden,
- daß die Edukte in stark verdünnter Form umgesetzt werden,
- daß die Edukte unter dem Einfluß von einer oder mehrerer der Einwirkungen von Temperatur, homogener Katalyse, elektromagnetischer Strahlung, dichter überkritischer Lösungsmittelphasen und hoher Verdünnung in einem fluiden Lösungsmedium zu den Käfigmolekülen umgesetzt werden;
- daß die Synthese durch Oligomerisation von Nitrilen zu Triazinderivaten vorgenommen wird;
- daß die Synthese durch Kondensation von Triazinderivaten mit mehrfunktionellen Reaktanten vorgenommen wird;
- daß die Synthese durch Oligomerisation von Ethynilen zu Benzolderivaten vorgenommen wird;
- daß die Synthese durch Kondensation von symmetrisch halogenierten Aromaten mit einem oder mehreren der Stoffe Schwefel, Schwefelverbindungen, Selen und Selenverbindungen vorgenommen wird;
- daß die Synthese durch Kondensation von symmetrisch mit geradzahlig mehrfach mit Amin- oder Hydroxyl substituierten Aromaten mit symmetrisch mit geradzahlig mehrfach mit chinoid gebundenem Imin-Stickstoff oder Chinon-Sauerstoff vorgenommen wird;
- daß sie als molekulare Container eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Polyhedrale Käfigmoleküle, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie durch die Synthese von
 - a) Sechsringen als Netzwerkknoten der polyhedralen Käfigmoleküle oder von
 - b) Sechsringen als Verbindungsglieder von Netzwerkknoten der polyhedralen Käfigmoleküle oder von
 - c) chalkogenhaltigen Brückengliedern zwischen Sechsringen als Netzwerkknoten der polyhedralen Käfigmoleküle
 hergestellt wurden.
2. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die synthetisierten Sechsringe oder Brückenglieder eines oder mehrere der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Selen enthalten.
3. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die synthetisierten Sechsringe mindestens aus einem der substituierten und/oder annellierten Sechsringcyclen Benzol, 1,3,5-Triazin, Pyrazin, 1,4-Dithiin und 1,4-Diselenin bestehen.
4. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine oder mehrere der cyclischen substituierten und/oder annellierten Funktionen Benzol, 1,3,5-Triazin, Pyrazin, Thianthren, Selenanthren, (1₃)-Ortho-Cyclophan, (1₄)-Ortho-Cyclophan, (1₅)-Ortho-Cyclophan, (0₃)-Ortho-Cyclophan, (0₄)-Ortho-Cyclophan, (0₅)-Ortho-Cyclophan, (1₃)-Meta-Cyclophan, (1₄)-Meta-Cyclophan, (1₅)-Meta-Cyclophan, (0₃)-Meta-Cyclophan, (0₄)-Meta-Cyclophan, (0₅)-Meta-Cyclophan, Tri-, Tetra- und Pentapyrrolycyclen, expandierte Tetrapyrrolycyclen enthalten.
5. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere der Funktionen 3-fach koordinierten Kohlenstoff, 4-fach koordinierten Kohlenstoff, 2-fach koordinierten Stickstoff, 3-fach koordinierten Stickstoff, 4-fach koordinierten Stickstoff, 2-fach koordinierten Schwefel, 3-fach koordinierten Schwefel, 4-fach koordinierten Schwefel, 2-fach koordiniertes Selen, 3-fach koordiniertes Selen, 4-fach koordiniertes

tes Selen enthält.

6. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie überwiegend aromatisch sind.
7. Stickstoffhaltige polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen durch Behandlung mit Säure verschlossen werden.
8. Stickstoffhaltige polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen durch Behandlung mit Metallverbindungen verschlossen werden.
9. Stickstoffhaltige polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen durch Behandlung mit solchen Metallverbindungen verschlossen sind, die mit Phenanthrolin Chelate bilden.
10. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie an der Molekülfunktion K, E, E1 oder A Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten enthalten.
11. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Edukte zu ihrer Synthese an der Molekülfunktion K, E, E1 oder A Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten enthalten.
12. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Käfigmoleküle an den Funktionen K, E, E1 oder A durch eine oder mehrere der Umsetzungen Sulfonierung, Oxidation, Verseifung und Reduktion Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten enthalten.
13. Polyhedrale Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Thiol- oder Hydroxylsubstituenten dekorierten Käfigmoleküle mit Metallen oder Metallverbindungen als Käfigmolekülverschlußreaktionsmittel umgesetzt werden.
14. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Umsetzung von einem oder mehreren zu symmetrischen Eduktmolekülen aus einer oder mehreren der Klassen
- a) mit überwiegend an aromatische oder ungesättigte Funktionen als jeweils mehrfach geradzahlig an Substituenten symmetrisch gebundenen Nitrilen, Ethynilen, Halogeniden, Hydroxylen,
 - b) mit überwiegend in chinoider Funktion als jeweils mehrfach geradzahlig an Substituenten symmetrisch gebundenen Ketonsauerstoffe und Imidstickstoffe,
 - c) mit reaktiven symmetrischen Derivaten des Triazins, Benzols, substituierter und/oder annelierter Benzole,
 - d) mit an aromatische oder aliphatische Funktionen oder Wasserstoff oder Alkalien oder Erdalkalien gebundenen Schwefel, Selen, oder Halogen
- gewonnen werden.
15. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Edukte in stark verdünnter Form umgesetzt werden.
16. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Edukte unter dem Einfluß von einer oder mehreren der Einwirkungen von Temperatur, homogener Katalyse, elektromagnetischer Strahlung, dichter überkritischer Lösungsmittelphasen und hoher Verdünnung in einem fluiden Lösungsmedium zu den Käfigmolekülen umgesetzt werden.
17. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese durch Oligomerisation von Nitrilen zu Triazinderivaten vorgenommen wird.
18. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese durch Kondensation von Triazinderivaten mit multifunktionellen Reaktanten vorgenommen wird.
19. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese durch Oligomerisation von Ethynilen zu Benzolderivaten vorgenommen wird.
20. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese durch Kondensation von symmetrisch halogenierten Aromaten mit einem oder mehreren der Stoffe Schwefel, Schwefelverbindungen, Selen und Selenverbindungen vorgenommen wird.
21. Verfahren zur Herstellung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese durch Kondensation von symmetrisch mit geradzahlig mehrfach mit Amin- oder Hydroxyl substituierten Aromaten mit symmetrisch mit geradzahlig mehrfach mit chinoid gebundenem Imin-Stickstoff oder Chinon-Sauerstoff vorgenommen wird.
22. Anwendung der Käfigmoleküle nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als molekulare Container eingesetzt werden.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.